

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
Akademija likovnih umjetnosti
Odsjek za restauriranje i konzerviranje umjetnina
Zamenhofova 14, Zagreb

Skripta

INSTRUMENTALNA ANALIZA

uz istoimeni nastavni kolegij na Odsjeku za restauriranje i konzerviranje
umjetnina, Akademija likovnih umjetnosti, Zagreb

Priredio: izv.prof.dr.sc. Vladan Desnica

Zagreb, listopad 2012, V1.1

Sadržaj

i) Predgovor	4
ii) Uobičajene kratice nekih važnijih tehnika korištenih pri karakterizaciji materijala	5
1. Uvod	7
2. Fizikalne osnove	10
2.1. Valna svojstva EM zračenja	11
2.2. Čestična svojstva EM zračenja	11
2.3. Interakcija zračenja s materijom	12
2.4. Dubina prodiranja elektromagnetskog zračenja u primjeni	14
3. Osnovne identifikacijske tehnike	16
3.1. Vizualna identifikacija	16
3.2. Kemijski spot testovi	16
3.3. Gustoća	16
3.4. Topivost	17
3.5. Toplinski testovi	17
4. Infracrveno zračenje	19
4.1.1. IR fotografija (IRP) – „klasični“ fotoapararat	19
4.1.2. IR fotografija (IRP) – digitalni fotoapararat	20
4.2. IR fotografija s “lažnim” bojama (IRFC) - false color IR photography	20
4.3.1. IR reflektografija (IRR) – vidicon	20
4.3.2. IR reflektografija (IRR) – digitalna	21
5. Ultraljubičasto zračenje	22
5.1. UV reflektografija (UVR)	22
5.2. UV fluorescencija (UVF)	22
6. Rentgensko zračenje	24
6.1. Rentgenska radiografija (XR)	26
6.2. Rentgenska računalna tomografija (CT)	30
7. Atomske spektroskopije	33
7.1. Atomska apsorpcijska spektroskopija	33
7.2. Atomska emisijska spektroskopija	35
8. XRF	36
9. XRD	39
10. Analiza ionskim snopovima	41
10.1. PIXE	42
10.2. PIGE	44
10.3. RBS	44
11. Neutronska aktivacijska analiza (NAA(R))	45
12. FTIR	47
13. Ramanova spektroskopija	53

14. Kromatografske metode	55
14.1. Plošna kromatografija	56
14.1.1. Papirna kromatografija	57
14.1.2. Tankoslojna kromatografija	57
14.2. Kromatografija na stupcu ili u koloni	58
14.2.1. Plinska kromatografija (GC, GC – MS)	58
14.2.2. Ionska kromatografija	60
Literatura	61

i) Predgovor

Ovaj nastavni tekst namijenjen je studentima Odsjeka za restauriranje i konzerviranje umjetnina (ORKU) na Akademiji likovnih umjetnosti u Zagrebu (ALU). Zamišljen je kao osnovni pisani materijal uz kolegij Instrumentalna analiza na trećoj godini studija. Proširene i razrađene dodatne informacije te brojni primjeri iz prakse izneseni su na predavanjima kolegija tijekom zimskog i ljetnog semestra na ORKU, ALU.

ii) Uobičajene kratice nekih važnijih tehnika korištenih pri karakterizaciji materijala

AAS	atomic absorption spectroscopy
AES	atomic emission spectrometry, Auger electron spectrometry
AFM	atomic force microscope (microscopy)
AMS	accelerator mass spectrometry
ATD	automated thermal desorption (gas chromatography)
CGC	capillary gas chromatography
CT	computer tomography
EBIC	electron beam induced current (spectroscopy)
EDX	energy dispersive X-ray analysis
ED-XRF	energy dispersive X-ray fluorescence
EELS	electron energy loss spectrometry
EL	electro luminescence
ERDA	elastic recoil detection analysis
EPMA	electron probe micro analysis (deutsch: ESMA)
EXAFS	extended X-ray absorption fine structure (spectrometry)
FNAA	fast neutron activation analysis
FTIR	Fourier transform infrared (spectrometry)
GC	gas chromatography
GDMS	glow discharge mass spectrometry
GPC	gas phase chromatography
HPLC	high pressure liquid chromatography
IBA	ion beam analysis
IBIC	ion beam induced current (spectroscopy)
ICP	inductively coupled plasma
ICP-MS	inductively coupled plasma mass spectrometry
IR	infrared - infracrveno
IRFC	false color IR photography
IRP	infrared photography
IRR	infrared reflectography
ISS	ion scattering spectrometry
LAMMS	laser micro mass spectrometry
LC	liquid chromatography
LIBS	Laser induced breakdown spectroscopy
LRMA	Laser Raman micro analysis
MS	mass spectrometry
NAA(R)	neutron activation analysis (radiography)
NEXAFS	near-edge X-ray absorption fine structure
NMR	nuclear magnetic resonance (spectrometry)

NRA nuclear reaction analysis
OES optical emission spectroscopy
PIGE proton induced gamma-ray emission
PIXE proton induced X-ray emission
RBS Rutherford backscattering spectrometry
RS Raman spectrometry
SEM scanning electron microscopy (microscope)
SIMS secondary ion mass spectrometry
SPM scanning probe microscopy
SRXAFS synchrotron radiation X-ray absorption fine structure (spectrometry)
STM scanning tunnelling microscopy
SXRF synchrotron X-ray fluorescence
TEM transmission electron microscopy
TGA thermogravimetric analysis
TL thermoluminescence
TLC thin-layer chromatography
TMA thermomechanical analysis
TOF time-of-flight (mass spectrometer)
TXRF total reflection X-ray fluorescence
UPS ultraviolet photoelectron spectrometry
UV ultraviolet - ultraljubičasto
UVF ultraviolet fluorescence
UVR ultraviolet reflectography
VIS visible (light) – vidljivo (svjetlo)
WD-XRF wavelength-dispersive X-ray fluorescence (spectrometry)
XAS X-ray absorption spectroscopy
XANES X-ray absorption near edge structure
XPS X-ray photoelectron spectrometry
XR X-ray radiography
XRD X-ray diffraction
XRF X-ray fluorescence

1. Uvod

Današnja moderna društva ponosna su na svoju bogatu i raznovrsnu kulturnu baštinu, ali je velik dio nje ozbiljno ugrožen zbog niza uzroka i negativnih utjecaja. Razlozi sve ubrzanijeg propadanja objekata kulturne baštine su mnogobrojni i raznovrsni. No usko su povezani, s jedne strane, s ubrzanim industrijskim razvojem te rezultirajućim antropogenim zagađivačima u zraku i okolišu, a s druge strane, s povećanom eksploatacijom kulturnih dobara, koja je rezultat razvoja kulturne osviještenosti današnjeg modernog društva. To dovodi do sve učestalijeg transporta umjetnina zbog globalnog trenda priređivanja velikih izložbi, razmjene ili posudbe umjetničkih objekata između muzeja, galerija, pa i privatnih zbirki. U tom procesu umjetnine su često izložene raznim vrstama stresa (prvenstveno mehaničkom i mikro klimatskom), a nerjetko su i neadekvatno tretirane te izložene u nepovoljnim uvjetima. Sve to ima za posljedicu ubrzano propadanje čak i onih umjetnina koje su dosad bile brižljivo čuvane u svojim matičnim institucijama.

Stoga se u posljednje vrijeme u svijetu, a odnedavno i u Hrvatskoj, ulažu veliki naponi da se stanje promijeni i popravi. Aktivnosti se odvijaju u dva međusobno povezana smjera. S jedne strane šire se i poboljšavaju kapaciteti u području zaštite objekata kulturne baštine uspostavljanjem niza restauratorskih radionica i podizanjem stručnosti zaposlenika kroz pravilno obrazovanje. S druge strane, sve je značajnija primjena modernih znanstvenih metoda i instrumentacije, kao i novih tehnoloških rješenja.

Ispravni znanstveni pristup može:

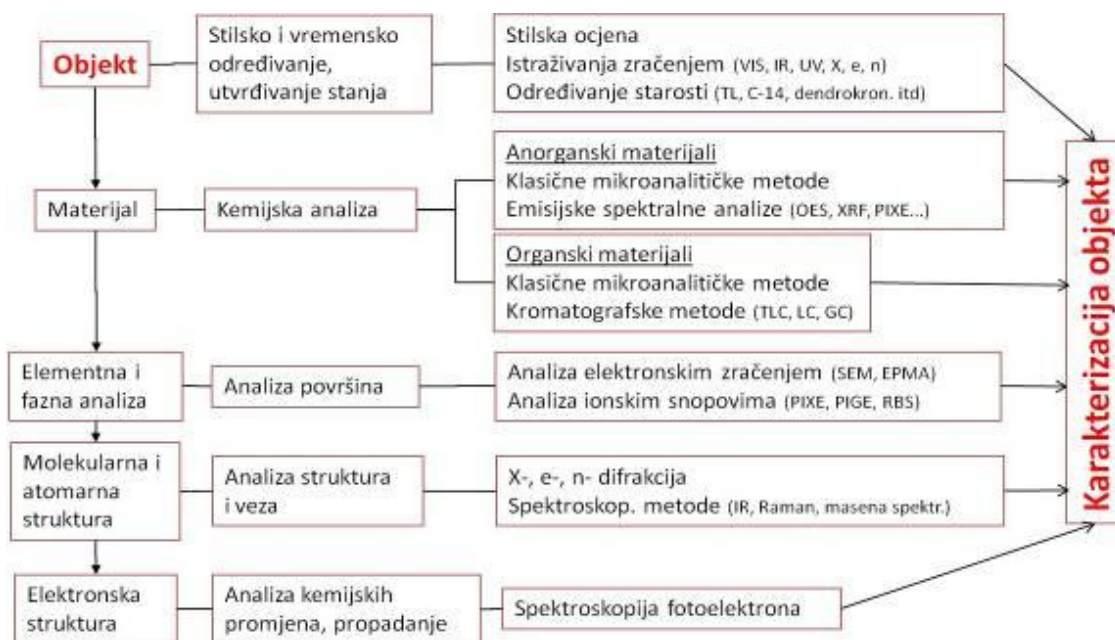
a) služiti sveobuhvatnom i preciznom određivanju stanja objekta i stupnja njegovog oštećenja, u svrhu što kvalitetnijeg određivanja konzervatorsko-restauratorskog zahvata. Zbog nepotpunog znanja o stanju i uvjetima objekta pogrešni pristupi i zahvati rezultirali su često samo kratkoročnim sanacijskim rješenjima, ali nerijetko i trajnim oštećenjima ili čak uništenjem vrijednih arheološko-povijesnih, umjetničkih objekata. Sustavne dijagnoze i ispitivanja koje predhode i prate proces sanacije ali i slijede nakon restauratorskih radova, omogućuju određivanje svojstava tog artefakta, kontrolu i reguliranje restauratorskog zahvata, stanja i kvalitete materijala, poboljšanje svojstava postojećih i pronalaženje novih materijala potrebnih pri sanaciji, te usavršavanje postojećih i razvijanje novih metoda ispitivanja.

b) bitno pripomoći u *preventivnoj konzervaciji* – profilaktičkoj brizi o spomenicima kulture, kako bi se usporilo njihovo propadanje a time i smanjile potrebe za restauratorsko-konzervacijskim postupcima u budućnosti. Danas su kulturološki, ali i financijski aspekti preventivne konzervacije prepoznati i uvaženi, te se značajna sredstva usmjeravaju na preventivu. Preventivna konzervacija je danas imperativ u zaštiti umjetničkih, povijesnih i arheoloških dobara, a glavne znanstvene aktivnosti tog područja usmjerene su ka otkrivanju razloga i mehanizama degradacije (koreliranje čimbenika i posljedica) i tu su metode iz prirodnih znanosti nenadomjestive.

c) precizno odrediti objektivne pokazatelje o jačini i brzini propadanja da bi se donijele odluke o hitnosti i opsegu sanacije, kao i naknadnom monitoriranju mjesta konzervatorsko-restauratorskog zahvata u svrhu kontrole učinkovitosti sanacije. Imajući u vidu sve te potrebne informacije moguće je pravilno i djelotvorno zaštititi kulturnu baštinu te usporiti proces propadanja i uništenja.

d) Specifična znanstvena istraživanja uspješno rješavaju probleme autentičnosti, datiranja, određivanje porijekla umjetničkog djela itd. To je od presudne važnosti za valorizaciju i u konačnici određuje sudbinu djela.

Uvjet za takav znanstveni pristup i za precizno određivanje sastava i strukture umjetničkih materijala/objekata je korištenje tzv. kemijskih i fizikalnih (instrumentalnih) analitičkih tehnika (slika 1.1.). Kako je u istraživanju objekata kulturne baštine, u pravilu, riječ o vrijednim i često jedinstvenim djelima, postoje velika ograničenja na odabir prikladnih analitičkih metoda koje je ispravno primijeniti. Uzimajući u obzir znanstvena dostignuća i današnje etičke principe u domeni konzerviranja i restauriranja, poželjno je da je metoda za analiziranje objekata iz područja kulturne baštine *nedestruktivna* (kako bi se eliminiralo uzorkovanje i izbjeglo bilo kakvo mijenjanje strukturnog i estetskog integriteta objekta) ili *mikroskopska*, tj. da zahtijeva mikroskopske količine materijala potrebnog za analizu ako se uzorkovanje ipak ne može izbjeći. Suvremena dostignuća i razvoj u instrumentaciji doveli su do toga da je danas sve manje i manje uzorka potrebno za kvalitetnu analizu i interpretaciju dobivenih rezultata, a miniaturizacijom brojnih instrumenata mnoge metode prekvalificirane

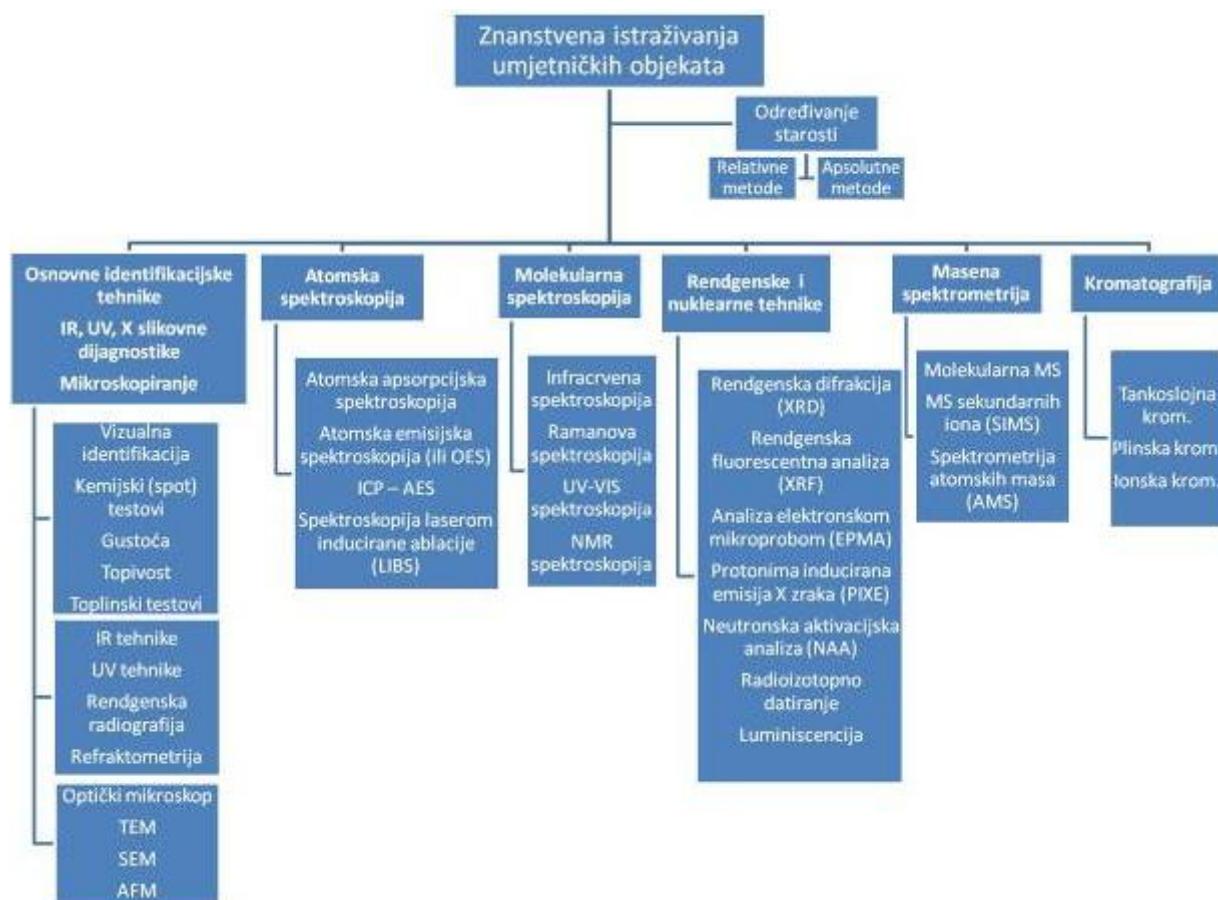


Slika 1.1. Interdisciplinarnost s naglaskom na fizikalne i kemijske analitičke tehnike te njihova primjena pri proučavanju objekata iz područja umjetnosti i arheologije. Tek kombinacija različitih metoda i pristupa omogućuje potpunu karakterizaciju objekata. Za kratice pogledati listu kratica.

su u tzv. prijenosne metode, koje dodatno štite objekte kulturne baštine omogućujući da se uzorkovanje uopće ne mora provoditi, već je moguće provoditi *in-situ* analize (npr. prijenosni XRF), i/ili direktne analize na velikim objektima (npr. analiza ionskim snopom na zraku).

Naravno, niti jedna analitička metoda sama za sebe nije u stanju pružiti potpune informacije o svim eventualnim pitanjima na nekom objektu, već je za što šire znanje u pravilu potrebna određena kombinacija tehnika, s komplementarnim rezultatima. Za to je potrebno imati pregled važnijih postojećih metoda, imati na umu što koja donosi, koje su prednosti jedne, koje prednosti druge metode, koje imaju smisla u jednom slučaju, a koje u drugom.

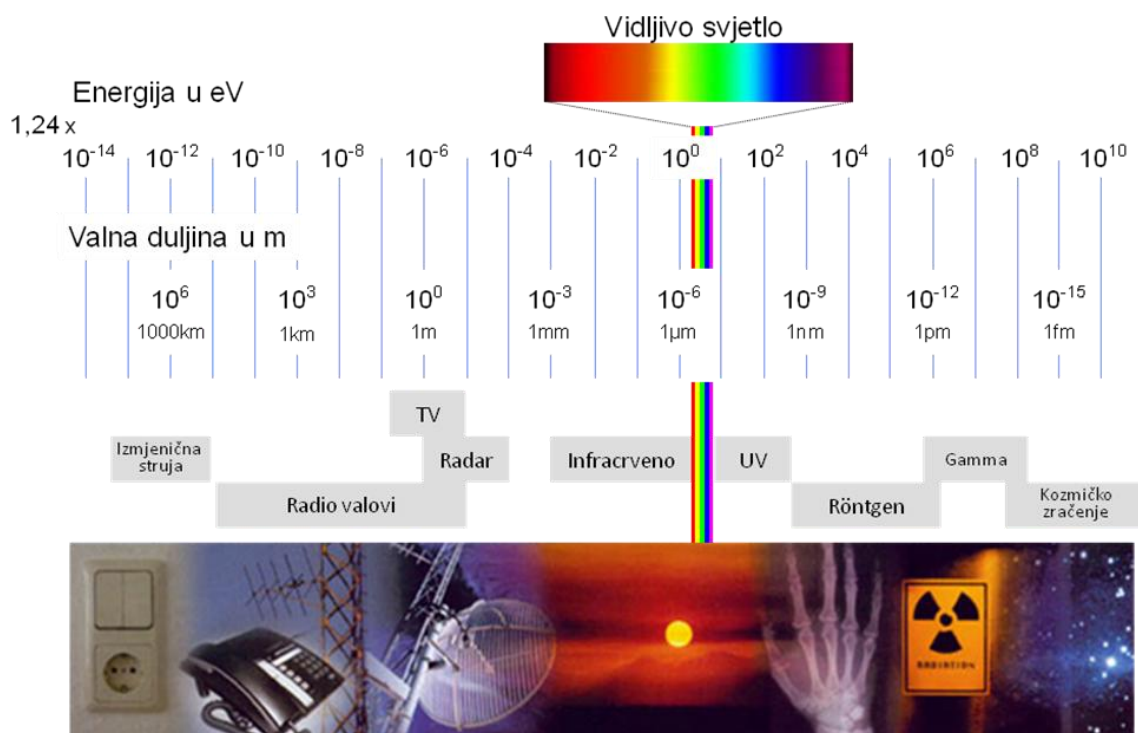
Cilj ovog kolegija je omogućiti studentima Odsjeka za restauriranje i konzerviranje umjetnina na Akademiji likovnih umjetnosti u Zagrebu upoznavanje s upravo tim znanstveno-eksperimentalnim pristupom u istraživanju objekata kulturne baštine te upoznati ih s mogućnostima i ograničenjima određenih pristupa, metoda i instrumentacije. Važnije znanstvene tehnike i metode koje je moguće koristiti prilikom istraživanja umjetničkih, povijesnih i arheoloških predmeta prikazane su na slici 1.2. Metode koje spadaju pod određivanje starosti (npr. termoluminiscencija, C-14 metoda...), a koje bi prema svojoj tehničkoj izvedbi i pristupu također mogle spadati u ovu tabelu, obrađene su u drugom kolegiju te se ovdje neće detaljnije opisivati.



Slika 1.2. Sistematizacija važnijih znanstvenih metoda pri istraživanju umjetničkih objekata.

2. Fizikalne osnove

Elektromagnetsko zračenje (u užem smislu „svjetlost“) dualne je prirode, tj. ima i valna i čestična svojstva. To znači da se određeni fenomeni mogu opisati valnom teorijom, dok se drugi mogu objasniti samo čestičnom teorijom svjetlosti. Elektromagnetski spektar obuhvaća različite vrste elektromagnetskih valova, poredanih prema valnim duljinama (slika 2.1.). Na jednom kraju spektra su radio valovi, čije su valne duljine od nekoliko centimetara do više kilometara. Drugi kraj spektra seže do izuzetno kratkih valova i visokoenergetskog gama zračenja, čije valne duljine leže u području atomarnih veličina. Unutar spektra nalazi se vidljiv dio elektromagnetskog zračenja, tj. vidljiva svjetlost, valnih duljina od 400 – 750 nm. Cijelo područje valnih duljina obuhvaća 22 reda veličine (od 10^{-15} m do 10^7 m).



Slika 2.1. Elektromagnetski spektar. Naglašeno i razvučeno je usko valno područje vidljivog djela spektra od ca. 400 – 750 nm.

Po količini energije koju nose, zračenja dijelimo u dvije velike klase:

a) ionizirajuća – ona zračenja koja imaju dovoljnu količinu za ionizaciju atoma (izbacivanje elektrona iz neutralnog atoma i stvaranje električki nabijenog iona). Ovdje ubrajamo kozmičko, gama i rentgensko (eventualno i dio UV) od elektromagnetskih zračenja te sva čestična zračenja (protoni, neutroni, elektroni, ioni...).

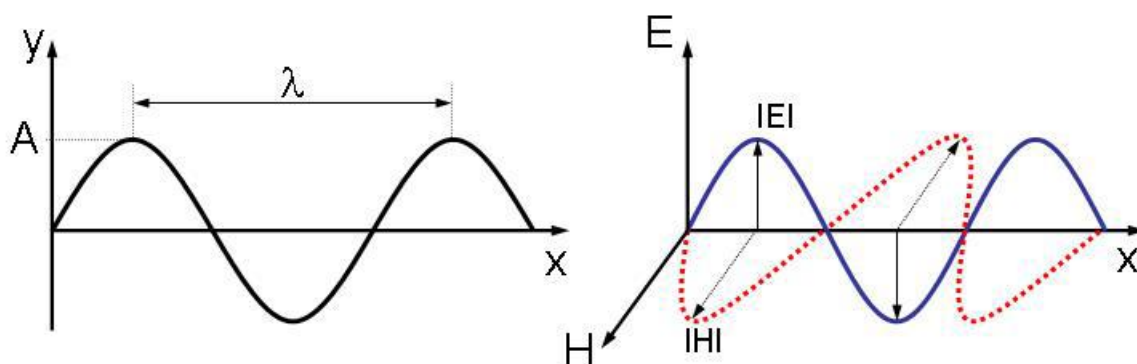
b) neionizirajuća – ostala zračenja; dakle, zračenja koja nemaju dovoljnu energiju za ionizaciju atoma i kidanje kemijskih veza preko netermičkih procesa. Ovdje ubrajamo

radiovalove, mikrovalove, infracrveno i vidljivo svjetlo te nižeenergetsko ultraljubičasto zračenje.

2.1. Valna svojstva

Elektromagnetski val ima električnu (E) i magnetsku (H ili B) komponentu, koje su okomite jedna na drugu. U pravilu je prilikom prijenosa energije samo električna komponenta aktivna. Val se može definirati pomoću:

- valne duljine (λ): udaljenost između dvije korespondirajuće točke [nm, μm]
- amplitude (A): maksimalni odklon iz točke mirovanja
- intenziteta: $I = A^2$
- frekvencije (f): označava koliko se puta u jednoj sekundi događaj ponovi [s^{-1}], [Hz]
- valni broj: broj valova po jediničnoj dužini [m^{-1}], [cm^{-1}]



Slika 2.2. Elektromagnetski val i njegove komponente.

Ove veličine su na sljedeći način povezane:

$$\lambda \cdot f = \frac{c_0}{n}$$

gdje su c_0 ... brzina svjetlosti u vakuumu ($2,9976 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \cong 300.000 \text{ km/s}$)
 n ... indeks loma ($n = c_0 / c_i$, pri čemu je c_i brzina svjetlosti u mediju i)

Frekvencija je u svim medijima konstantna; c i λ su ovisni o indeksu loma odnosno o mediju.

2.2. Čestična svojstva

Elektromagnetski val također može biti opisan i kao „skupina individualnih fotona“. Energija svakog fotona opisana je kroz jednadžbu:

$$E = h \cdot f = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

gdje je h Planckova konstanta $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$, a f frekvencija svjetlosti.

Intenzitet fotonskog snopa proporcionalan je broju fotona, a neovisan o energiji. Ovisno o energiji fotona elektromagnetsko zračenje će imati različite interakcije s materijom, tj. različiti fenomeni i mehanizmi će dominirati.

2.3. Interakcija zračenja s materijom

Kada govorimo o zračenju, ovdje ćemo uzeti jedan širok pojam koji uključuje nabijene čestice (npr. alfa i beta čestice), snopove nabijenih čestica ubrzanih u akceleratorima, neutralne čestice (neutroni) i elektromagnetsko zračenje, tj. fotone. Kako ćemo vidjeti, različiti tipovi zračenja imati će različite interakcije s materijom.

No neke stvari su im zajedničke; npr. kada zračenje bilo koje vrste prodire u materiju dio njega može biti potpuno apsorbiran, dio može biti raspršen, a dio može potpuno proći kroz materiju bez da je došlo do ikakve interakcije. Procesi apsorpcije i raspršenja mogu se opisati i objasniti ako promatramo interakcije između čestica. Čestice u snopu zračenja bombardiraju čestice u materijalu i one su ili zaustavljene ili raspršene.

Postoje dva osnovna procesa prilikom kojih čestice/val na svojem putu kroz materiju izgubi energiju. U prvom, gubitak energije je postupan; čestica gubi energiju praktički kontinuirano kroz mnoge interakcije s materijalom koji je okružuje. U drugom, gubitak energije je iznenađan i potpun; čestica se kreće bez ikakve interakcije kroz materijal sve dok, u jedinstvenom sudaru, iznenađano ne izgubi svu svoju energiju. Možemo reći da je prolazak nabijenih čestica kroz materiju karakteriziran prvim slučajem, kontinuiranim gubitkom energije, dok su intrakcije fotona iznenađne i potpune.

Prilikom interakcije zračenja i materije mogući su sljedeći fizikalni procesi, koji se odvijaju uz promjenu energije tvari

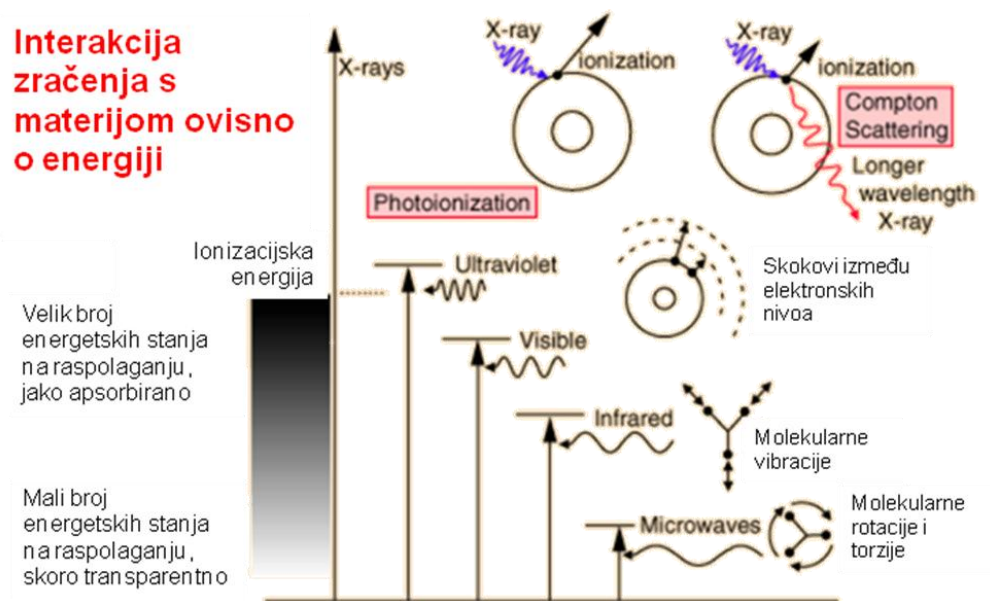
- apsorpcija
- emisija

ili uz promjenu smjera ili svojstva zračenja

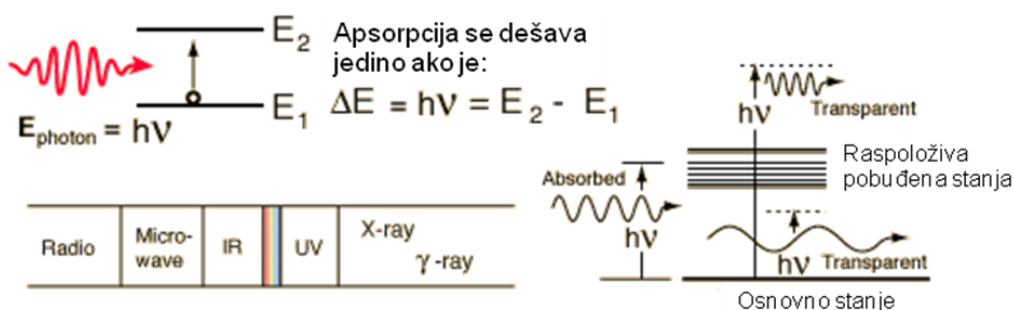
- lom
- interferencija i difrakcija
- raspršenje
- polarizacija

Ako općenito gledamo atenuaciju zračenja (smanjenje intenziteta snopa uslijed raznih interakcija zračenja i materije), uočavamo da ona ovisi o mnogim čimbenicima, no najvažniji su energija zračenja i vrsta materije s kojom dolazi do interakcije. Različiti dijelovi elektromagnetskog spektra imaju vrlo različite efekte na interakciju s materijom (slika 2.3.). Ako krenemo s niskofrekventnim radiovalovima, ljudsko tijelo je za njih vrlo transparentno (možete slušati radio unutar kuće, s obzirom da radiovalovi prolaze slobodno kroz zidove i čak kroz ljude pored vas!). Kako se pomičemo prema višim frekvencijama (dakle, i energijama), kroz mikrovalove, infracrveno i vidljivo svjetlo, ljudsko tijelo apsorbira sve jače i

jače. U donjem ultraljubičastom području, npr., svo UV zračenje iz sunca biti će apsorbirano u tankom, vanjskom sloju kože. Kako se pomičemo dalje po spektru prema području rentgenskog zračenja, tijelo ponovno postaje „prozirno“, jer većina mehanizama za apsorpciju više ne postoji (čovjek u tom primjeru apsorbira samo mali dio zračenja, ali ono je puno agresivnije jer uključuje brojne ionizirajuće efekte). Naime, različita područja elektromagnetskog zračenja s raznim kvantiziranim energijama fotona rezultiraju/pobuđuju različite tipove fizikalnih procesa i interakcija. Energijski nivoi svih fizikalnih procesa na atomskim i molekularnim nivoima su kvantizirani i ukoliko na raspolaganju nema energijskih nivoa sa razlikama koje odgovaraju energiji fotona upadnog zračenja, materijal će biti proziran za to zračenje i neće doći do apsorpcije (slika 2.4.)!



Slika 2.3. Interakcija zračenja različitih frekvencija s materijom. Energetski nivoi za sve fizikalne procese na atomskom i molekularnom nivou su kvantizirani, tako da do interakcije zračenja i materije dolazi samo ukoliko energija upadnog zračenja odgovara upravo razlikama energetskih atomskih i molekularnih stanja materije. [1]



Slika 2.4. Uvjet za apsorpciju zračenja, tj. interakciju zračenja i materije: energija ulaznog fotona mora odgovarati razlici raspoloživih energetskih nivoa elektrona! Ukoliko na

raspolaganju nema energetske nivoe sa razlikama koje odgovaraju energiji fotona upadnog zračenja, zračenje će nastaviti put bez interakcije. [1]

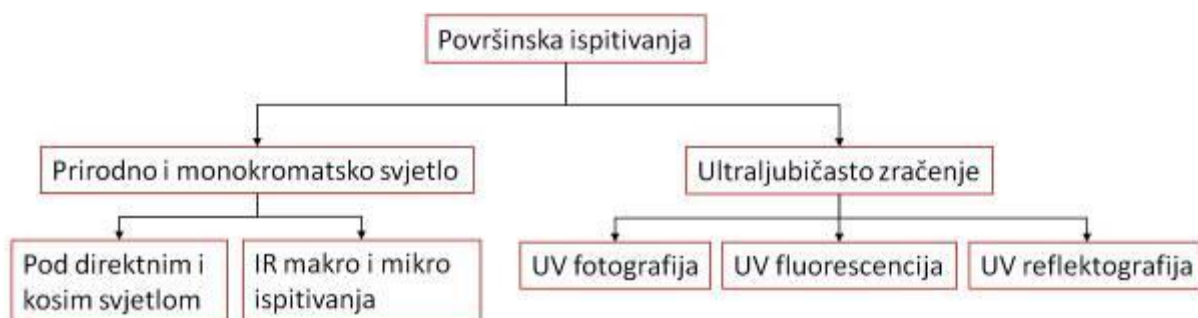
Ovdje svakako treba spomenuti i utjecaj valnih duljina (obrnuto proporcionalno frekvenciji tj. energiji) na parametar raspršenja x , koji je definiran kroz:

$$x = \frac{2\pi r}{\lambda}$$

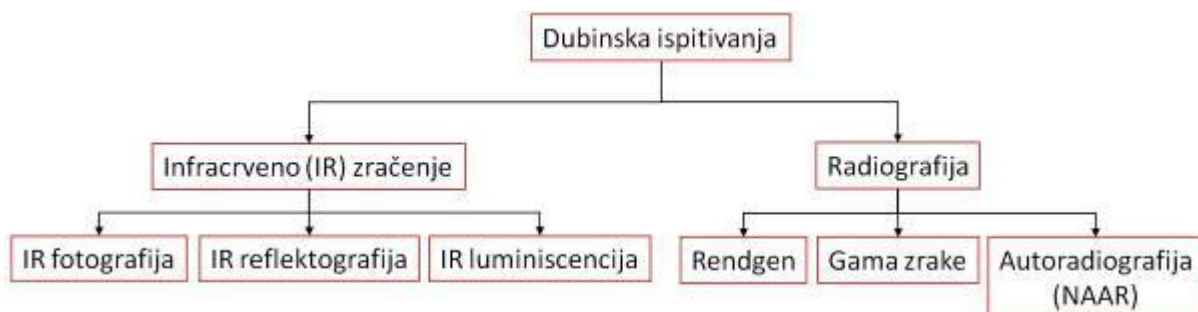
gdje su r = radijus čestice na koju pada zračenje i koja je uzrok raspršenja, λ = valna duljina upadnog zračenja. Dakle, s povećanjem valne duljine, smanjiti će se raspršenje, tj. omogućiti dublje prodiranje (npr. razlika između IR i UV zračenja: IR prodire dublje od UV).

2.4. Različite dubine prodiranja elektromagnetskog zračenja u primjeni

Kao što smo već prethodno spomenuli, različite energije zračenja prodiru različito duboko i, ovisno o dubini i materijalu, mogu nam pružiti različite informacije. Glavnu podjelu osnovnih ispitivanja umjetnina elektromagnetskim zračenjem možemo, stoga, napraviti prema dubini prodiranja te po tom principu razdvojiti površinska i dubinska ispitivanja (slike 2.5. i 2.6.).

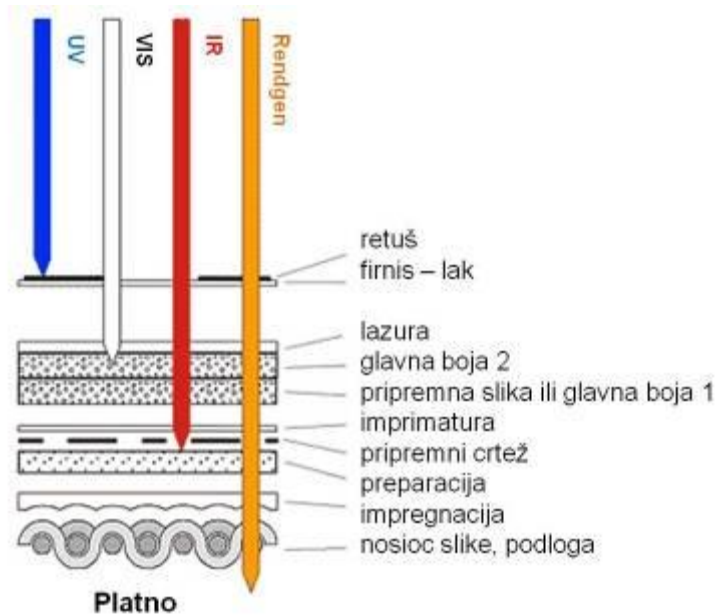


Slika 2.5. Osnovna površinska ispitivanja, koja se tradicionalno najčešće koriste kao prvi analitički koraci pri proučavanju umjetnina.



Slika 2.6. Osnovna dubinska ispitivanja, koja se tradicionalno najčešće koriste kao prvi analitički koraci pri proučavanju umjetnina.

Na primjeru slojevitosti jedne tipične slike na platnu (slika 2.7.) dobro su vidljive približne dubine prodiranja elektromagnetskog zračenja, ovisno o njihovoj frekvenciji tj. energiji. UV zračenje zaustavlja se već na laku i daje nam informaciju o samoj površini slike. Vidljiva svjetlost prodire do slojeva boje i omogućuje nam da vidimo ono što je slikar i htio da vidimo – boje. Infracrveno zračenje prodire kroz većinu boja i zaustavlja se na podlozi – preparaciji. Rentgensko zračenje, ovisno o svojoj energiji, većim će dijelom u potpunosti proći kroz sliku i dati nam opet nove informacije (vidi kasnije).



Slika 2.7.: Dubine prodiranja ultraljubičastog, vidljivog, infracrvenog i rentgenskog zračenja u jednu tipičnu sliku na platnu. [2]

3. Osnovne identifikacijske tehnike

Iako ovo poglavlje formalno ne spada pod instrumentalne metode, smatram da vrijedi spomenuti ovih nekoliko preliminarnih koraka, koji, u nekim slučajevima, mogu razriješiti pojedine važne dileme oko karakterizacije materijala i pomoći usmjeriti nas u buduće aktivnosti.

3.1. Vizualna identifikacija

Prvi korak prije detaljnijih radova na objektu uključivati će vizualnu identifikaciju, koja nam, ovisno o iskustvu promatrača, može pružiti osnovne informacije o:

- boji
- završnom sloju
- degradaciji
- metodama nastajanja (produkcije)

Ovisno o smjeru osvjetljavanja objekta/uzorka dobivamo različite informacije:

- osvjetljenje od naprijed (direktno svjetlo): boja, neprozirnost, sjaj
- osvjetljenje sa strane (koso svjetlo): tekstura, krakelire, površinska iskrivljenost /uvijenost
- transmisijsko svjetlo kroz stražnju stranu objekta: poderotine, krpanja, vodeni žig

3.2. Kemijski spot testovi

Pretpostavljaju jednostavne kemijske procedure koje precizno određuju tvar

Princip provođenja:

- kapljica kemijskog reagensa na nepoznatu mješavinu
- ako je tražena tvar prisutna → kemijske reakcije s jednim ili više specifičnih pokazatelja:
 - promjena boje
 - nastanak mjehurića
 - miris i sl.

3.3. Gustoća

Razni materijali imaju različite gustoće. Precizno određivanje gustoće može nam pomoći pri preliminarnom određivanju materijala.

Gustoća materijala ρ je omjer njegove mase m i njegovog volumena V :

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Za određivanje koristimo Arhimedov zakon: na objekt uronjen u fluid djeluje sila uzgona koja je jednaka težini istisnute tekućine. Volumen istisnute tekućine jednak je volumenu uronjenog tijela.

→ prividan gubitak težine uronjenog tijela jednak je težini odgovarajućeg volumena tekućine.

Za određivanje gustoće koristi se posebna vrsta vage, koja može mjeriti težinu predmeta na zraku, ali i težinu predmeta uronjenog u tekućinu (npr. vodu). Gustoća promatranog uzorka dobije se kroz formulu:

$$\rho = \frac{W_1}{(W_1 - W_2)} \times \rho_{\text{liquid}}$$

gdje su W_1 – težina u zraku, W_2 – težina u vodi, ρ_{liquid} – gustoća tekućine (npr. vode).

Iznosi gustoća za različite materijale mogu se pronaći u raznim tiskanim tablicama ili na internetu.

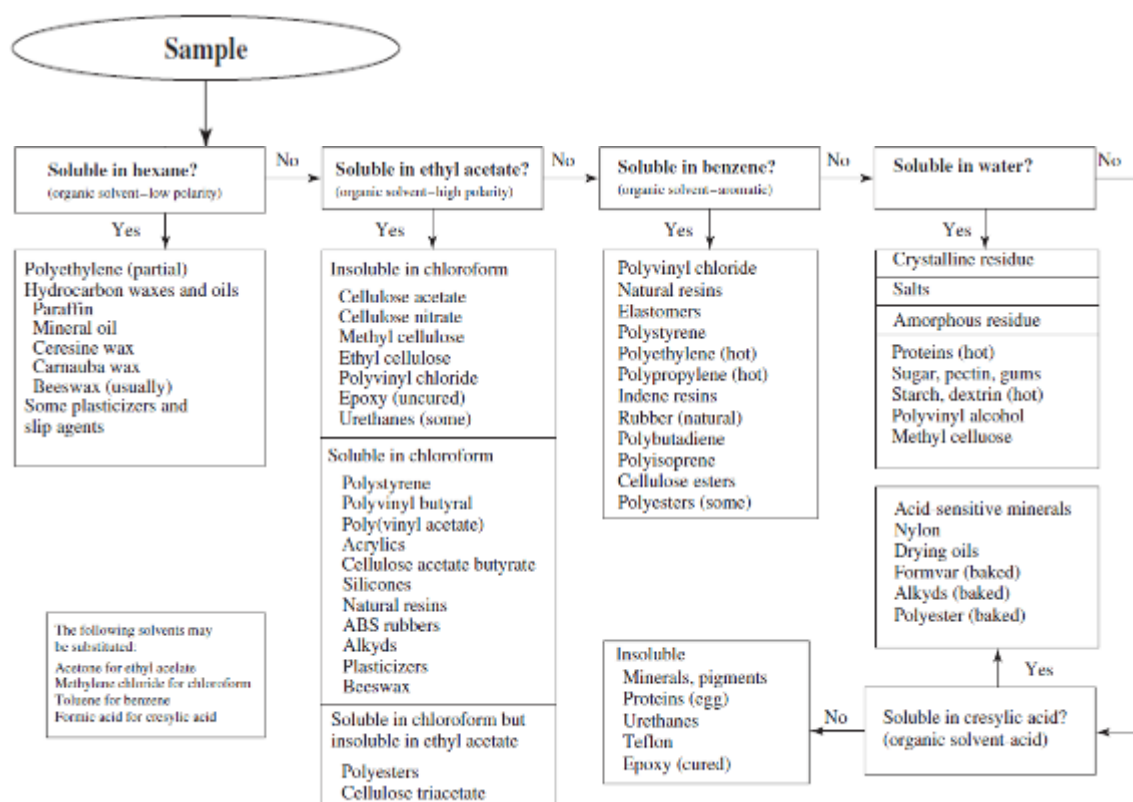
3.4. Topivost

Korisno za diferencijaciju raznih substanci, pogotovo organskog porijekla (npr. lipidi (kao npr. vosak) – netopivi u vodi, ali izuzetno dobra topljivost u organskim otapalima)

→ Uzorak u epruvetu sa par kapljica (10–100 μl) otapala. Ovisno o topivosti, proces se sekvencijalno ponavlja sa raznim otapalima.

Pritom često korištena otapala uključuju heksan, kloroform, etanol, etilni acetat, benzen, eter...

Prilikom određivanja topivosti preporučeno je pridržavati se sljedećeg diagrama toka sekvencijalnog ispitivanja tvari na topivost u raznim otapalima [3]:



3.5. Toplinski testovi

Brza i jednostavna metoda za identifikaciju prisutnosti pojedinih elemenata, koja radi prema sljedećem principu:

→ Uzorak u vatru → karakteristična boja plamena za pojedine elemente

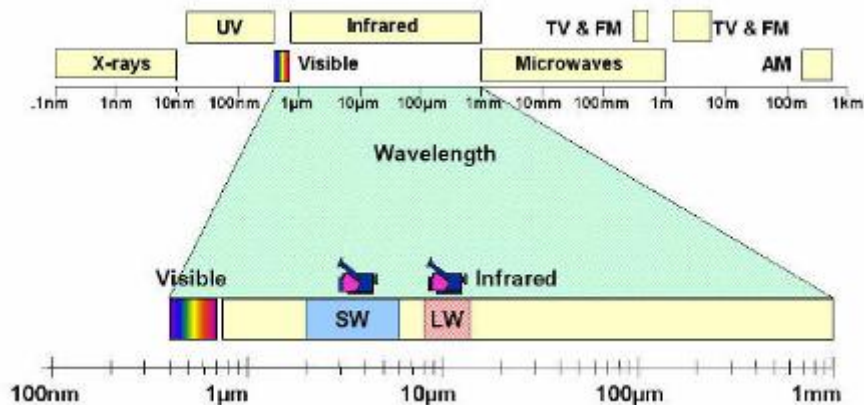
Element	Boja plamena
Ca	Crveno-narandžasta
Cu	Zelena-plava
Na	Narandžasto-žuta
K	Ljubičasta
Li	Karmin crvena
Ba	Žuto-zelena
Sr	Crvena
Mb	Žuto-zelena
Pb	Plava

Problem: interferencije ukoliko se radi o uzorku koji je višeelementan.

4. Infracrveno zračenje

Infracrveno (engl. Infrared – IR) zračenje leži uz energijski nižu stranu vidljivog djela EM spektra

→ prodire u slojeve slike koje vidljiva svjetlost više ne doseže



Podjela IR područja ovisno o valnim duljinama:

- NIR (near infrared): 750 – 1400 nm
- SWIR (short wave infrared): 1400 – 3000 nm
- MWIR (middle wave infrared): 3000 – 8000 nm
- LWIR (long wave infrared): 8000 – 15000 nm
- FIR (far infrared): 15000 nm – 1000 μm

Princip:

- IR zračenje prodire u slojeve slike koje vidljiva svjetlost više ne doseže
- prodire dok ne biva ili apsorbirano ili reflektirano
- ugljen dobro apsorbira; kreda i gips dobro reflektiraju

Zbog valnih duljina koje koristi, IR fotografija slabo prodire kroz plave i neke zelene boje → dobri rezultati sa slikama u kojima prevladavaju bijeli, smeđi i crveni tonovi

- interakcija ovisna o veličini, obliku i gustoći čestica u sloju boje

4.1.1. IR fotografija (IRP) – analogni fotoaparati

- osvjetljavanje objekta IR zračenjem
- fotoaparati sa IR-propusnim filterom (blokira vidljivu svjetlost)
- korištenje filma osjetljivog na IR zračenje
 - osjetljivost do cca. 850 nm
 - rezolucija cca. 15 mil. točaka na filmu
- film snima reflektirano IR zračenje

Problem: slaba dubina prodiranja uslijed relativno kratkih valnih duljina

→ Ponekad plavi i zeleni slojevi boja zaustavljaju IR zračenje (npr. apsorpcija zbog prusko plave)

4.1.2. IR fotografija (IRP) – digitalni fotoaparat

- osvjetljavanje objekta IR zračenjem
- digitalni fotoaparat s VIS filterom i odstranjenim IR filterom
- osjetljivost CCD čipa do ca. 1200 nm
- rezolucija do ca. 40 mil. točaka

Prednosti u odnosu na IR film (na analogni fotoaparat): bolja osjetljivost za dulje valne duljine (bolje prodiranje), bolja rezolucija

4.2. IR fotografija s “lažnim” bojama (IRFC) - false color IR photography

Spajanje vidljive slike (sa RGB kanalima) i IR slike u jednu. Zeleni dijelovi objekta izgledaju plavi, crveni dijelovi su zeleni, a infracrvena informacija je crvena.

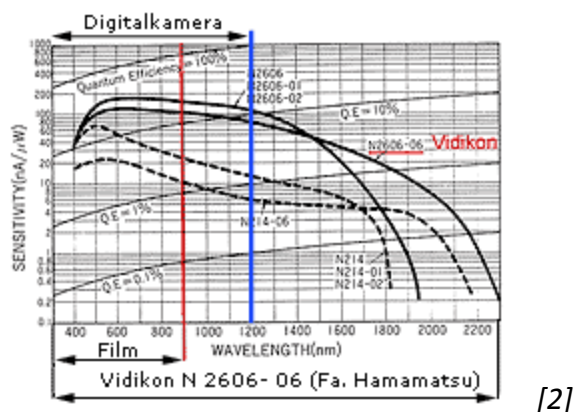
IRFC	kanali
IR monokromatsko	R – crvena
CRVENA sa objekta	G – zelena
ZELENA sa objekta	B – plava

Varirajuća svojstva reflektancije u IR području su prikazana različitim bojama

→ dobro za diferenciranje materijala

4.3.1. IR reflektografija (IRR) - vidicon

- osvjetljavanje objekta IR zračenjem
- tradicionalno: umjesto IR osjetljivog filma, koristi se vidicon sistem (TV set spojen na katodnu cijev za sakupljanje fotona osjetljivom na IR zračenje)
- proširena osjetljivost IR detekcije do ca. 2200 nm (grafit i ugljen najosjetljiviji u području od 2000-3000 nm)



Problem: slaba rezolucija (cca. 400.000 točaka)

Rješenje: 2D skeniranje cijelog područja i sekvencijalno snimanje te naknadno spajanje zasebnih slika u konačni IR-mozaik

- Usporedba IRP - IRR
 - IRP – bolja rezolucija (digitalna IRP - još bolja rezolucija)
 - IRR – bolje prodiranje

4.3.2. IR reflektografija (IRR) - digitalna

- danas sve više u upotrebi: IR detektori
- proširena osjetljivost IR detekcije do cca. 14000 nm
- budućnost: multi-spektralna IRR – nekoliko IR detektora, svaki osjetljiv na samo mali, određeni dio IR spektra, korištenih simultano. Rezultat: više slika istog objekta, svaka sa “svojim” djelom IR spektra, svaka prikazuje različite dijelove podslojeva (jer različiti materijali propusni/nepropusni u različitim djelovima IR spektra, pa, ovisno o valnoj duljini IR zračenja, dobivamo informacije iz različitih dubina/slojeva)

IR tehnike	
+	-
Omogućuje promatranje pripremljenih slika i skica u ugljenu ili grafitu, ispod slojeva boje	Ne prikazuje podslike nastale koristeći crvenu kredu
Određivanje materijala podslika i prvih slojeva boja kroz usporedbu prozirnosti	Teško prikazuje crteže ispod plavih pigmentata (i ostalih za IR neprozirnih materijala)
Digitalni IRR sistemi omogućuju trenutni IR prikaz objekta	Cijena kvalitetne instrumentacije prevelika za male laboratorije

5. Ultraljubičasto (UV) zračenje

5.1. UV reflektografija (UVR)

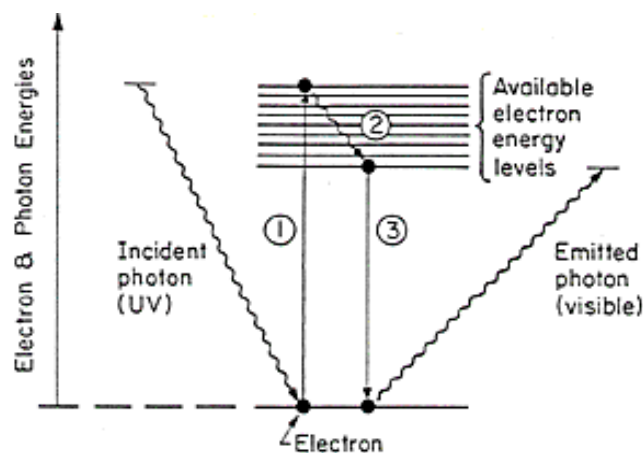
- osvjetljivanje objekta s UV svjetlom
- fotografiranje rezultirajuće reflektirajuće slike fotoaparatom s UV propusnim filterom (short-pass filter – propušta UV, zaustavlja vidljivu svjetlost)

Različiti materijali imaju različitu prozirnost pod UV svjetlom u odnosu na vidljivo ili IR svjetlo – snimaju se područja koje UV svjetlo “vidi”

→ informacije o sastavu materijala, pigmentata, detalja

5.2. UV fluorescencija (UVF)

Fluorescencija: apsorpcija fotona visoke energije i reemisija fotona niže energije (u vidljivom djelu spektra)



Proces UV fluorescencije

1. Upadni UV foton je apsorbiran, predaje energiju elektronu
2. Elektron izgubi nešto svoje energije
3. Elektron se vraća u svoje osnovno stanje emitirajući foton energije vidljivog područja

Koraci prilikom rada s umjetninama:

- osvjetljivanje objekta s UV svjetlom
- fotografiranje fluorescencije materijala fotoaparatom s UV filterom (ne propušta UV zračenje)

Ključno: različiti materijali različito fluoresciraju!

Npr. :

- stare lazure fluoresciraju, nove ne fluoresciraju (retuširana područja su pod UVF crna)

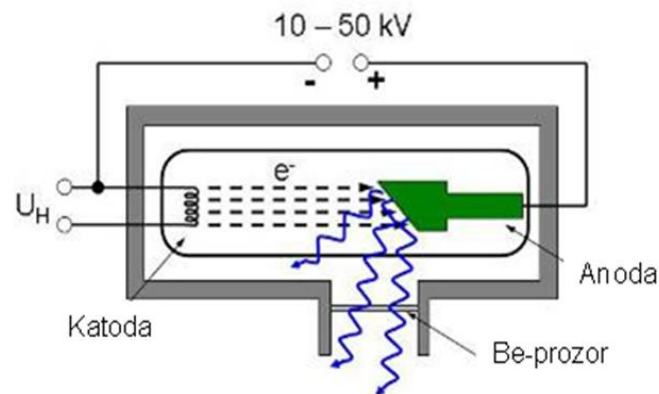
- stare boje i pigmenti uglavnom jače fluoresciraju od novih
- različiti pigmenti fluoresciraju različitim bojama

Primjeri: tradicionalni crveni pigment mader fluorescira različito od alizarina, sintetičke boje koja po svojem tonu izvrsno odgovara maderu; šelak fluorescira određeni ton narančaste, starije lazure fluoresciraju u zelenkastim nijansama

UVF	
+	-
Jeftina i brza metoda za uočavanje retuša	Ne razlikuje starije restauratorske radove od originala
Može razlikovati između ponekih pigmenata koristeći UVF u boji	Ne fluoresciraju svi materijali i pigmenti. Limitirano korištenje
Može razlikovati između novijih i starijih lazura	Aдекватne dodatne tehnike potrebne za verificiranje rezultata

6. Rentgensko zračenje

Rentgensko zračenje spada u visokoenergijski dio elektromagnetskog spektra, između UV zračenja i gama zračenja (slika 2.1.). Glavni izvori rentgenskog zračenja pri analitičkim metodama za istraživanje umjetničkih objekata mogu biti ili radioaktivan materijal (npr. Am-241) ili tzv. rentgenska cijev. Danas se kao izvori rentgenskog zračenja u većini slučajeva ipak najčešće koriste rentgenske cijevi (slika 6.1.).

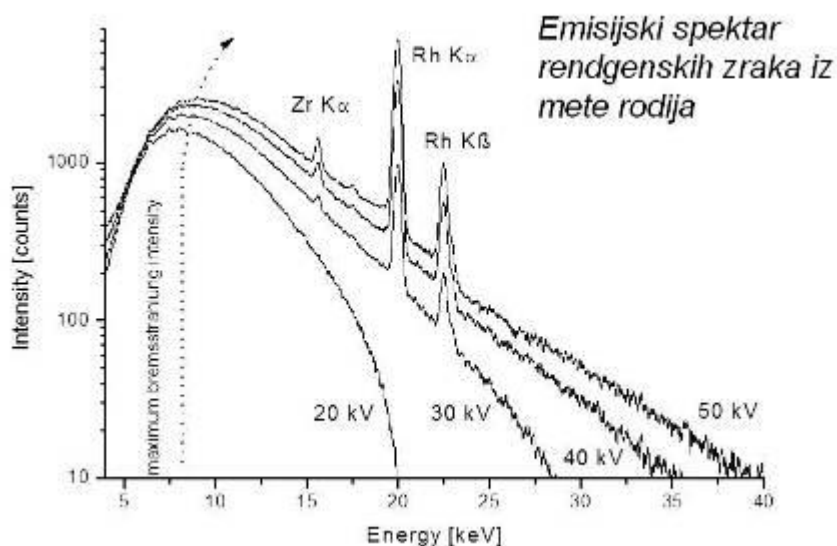


Slika 6.1. Shematski prikaz unutrašnjosti rentgenske cijevi. Katoda je žarna nit koji emitira elektrone uslijed zagrijavanja. Visoki napon (10 – 50 kV) između katode i anode ubrzava slobodne elektrone prema anodi. Ovisno o aplikaciji, anoda je presvučena različitim materijalima (Rh, Mb, Ag, W...), koji služe kao meta elektronima. Pri sudaru ubrzanih elektrona i mete nastaje rentgensko zračenje, koje izlazi kroz bočni prozor rentgenske cijevi. U unutrašnjosti cijevi mora biti vakuum. Rentgenske zrake izlaze kroz bočni prozor rentgenske cijevi kroz tanki prozor od berilija. [2] VAŽNO: Nikada se ne smije dirati berilijev prozor kako ne bi puknuo. Osim toga, berilij je toksičan.

Nastanak primarnog snopa (kod rentgenske cijevi) rezultat je dvaju mehanizama:

- a) naglo usporavanje ubrzanih nabijenih čestica (elektrona)
- b) skokovi unutar elektronskih nivoa atoma

Elektronski sudari s atomima mete i naglo usporavanje elektrona rezultiraju kontinuiranim djelom konačnog spektra (tzv. kočiono zračenje – Bremsstrahlung). Sudar upadnih elektrona s elektronima atoma mete rezultira tzv. karakterističnim zračenjem i linijskim djelom spektra (oštri dio spektra, tj. “karakteristične” linije).



Slika 6.2. Energijska raspodjela primarnog rentgenskog zračenja na izlazu iz rentgenske cijevi, u ovisnosti o naponu ubrzanja elektrona (za 20, 30, 40 i 50 kV). Ovi spektri snimljeni su direktno na izlaznom prozoru rentgenske cijevi: karakteristične linije (označene u ovom slučaju s Zr i Rh) superponirane su nad kontinuiranim djelom spektra (kočiono zračenje). Maksimum kontinuiranog zračenja se sa rastućim naponom rentgenske cijevi polako pomiče prema višim energijama (od 8 keV pri 20 kV do 9,3 keV pri 50 kV). Uz kočiono (kontinuirano) zračenje dobro je vidljivo i karakteristično zračenje Rh anode unutar cijevi. Vrh na 15,7 keV potiče od Zr-K α -linije i rezultat je sekundarnog rentgenskog zračenja od cirkonijskog kolimatora na detektoru. [4]

Redoslijed procesa unutar atoma pri nastanku *karakterističnih linija* rentgenskog zračenja:

- stvaranje slobodnog mjesta u jednoj od unutarnjih ljuski nakon što je došlo do ionizacije
- popunjavanje "rupe" kroz prijelaz elektrona iz vanjskih ljuski
- istodobno oslobađanje energije kroz emisiju rentgenskog zračenja
- ➔ karakteristično (fluorescentno) rentgensko zračenje

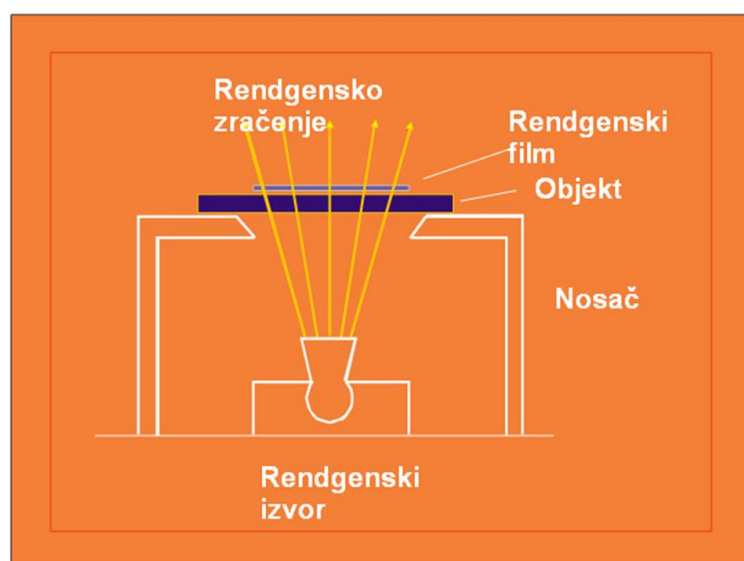
Takav tip zračenja koristi se pri raznim instrumentalnim analitičkim metodama, kao npr. pri XRF i PIXE analizama.

Glavna svojstva rentgenskih zraka možemo rezimirati kroz sljedeće točke:

- Ljudska osjetila ih ne mogu detektirati (ne može ih se vidjeti, čuti, osjetiti itd.).
- Putuju pravocrtno brzinom svjetlosti.
- Njihove putanje ne mogu biti promijenjene ni električnim ni magnetskim poljem.
- Na prijelazu između različitih materijala dolazi do lagane difrakcije (vidi kasnije).
- Prolaze kroz materiju dok se ne sudare sa atomskom česticom.
- Dubina prodiranja ovisi o njihovoj energiji i materiji kroz koju prolaze.
- Imaju dovoljno energije da ioniziraju materiju i mogu oštetiti ili uništiti žive stanice.

6.1. Rentgenska radiografija (X-ray radiography – XR)

Kad se rentgenskim zračenjem ozrači materija, neki fotoni prolaze, a neki su ili apsorbirani ili raspršeni. Na taj način dolazi do atenuacije (smanjenje intenziteta snopa uslijed interakcije fotona i materije) početnog zračenja. Broj fotona koji prođe ovisi o debljini, gustoći, atomskom broju materijala i energiji fotona. Ako znamo energiju primarnog snopa rentgenskog zračenja kojime ozračimo neki objekt i relativnu atenuaciju u objektu (razliku u intenzitetu zračenja prije i nakon prolaska kroz objekt), moguće je zaključiti i o ostalim parametrima: o debljini, gustoći i vrsti materijala. Ta činjenica koristi se prilikom rentgenske radiografije.



Slika 6.3. Standardna konfiguracija prilikom rentgenske radiografije artefakata (npr. slike)

Princip:

- postavljanje objekta između izvora rentgenskog zračenja i rentgenskog filma/detektora
- slika: pigmenti s težim elementima (visoki atomski broj), npr. olovno bijela i olovno-kositrena žuta, apsorbiraju rentgensko zračenje bolje i lokalno blokiraju zatamnjene filma – radiogram je na tim mjestima svjetliji.
- skulptura: deblji i gušći dijelovi apsorbiraju bolje, metalni dijelovi u drvenim skulpturama apsorbiraju znatno jače

Pigment	Z	Apsorpcija
Olovno bijela	82	Vrlo jaka
Zink bijela	30	Jaka
Bijelo vapno	20	Slaba
Krom žuta	82, 24	Vrlo jaka
Kadmij žuta	48	Jaka
Crveni/žuti oker	26	Srednja
Umbra	25, 26	Srednja
Napuljsko žuta	82, 51	Vrlo jaka
Minij	82	Vrlo jaka
Karmin lak	6	Slaba
Kobalt plava	27	Srednja
Prusko plava	26	Srednja
Emerald zelena	33	Jaka
Ugljeno crna	6	Slaba



Tabela 6.1. Lista nekih važnijih pigmenata, atomski brojevi relevantnih elemenata koji su u njima sadržani, jačina apsorpcije.

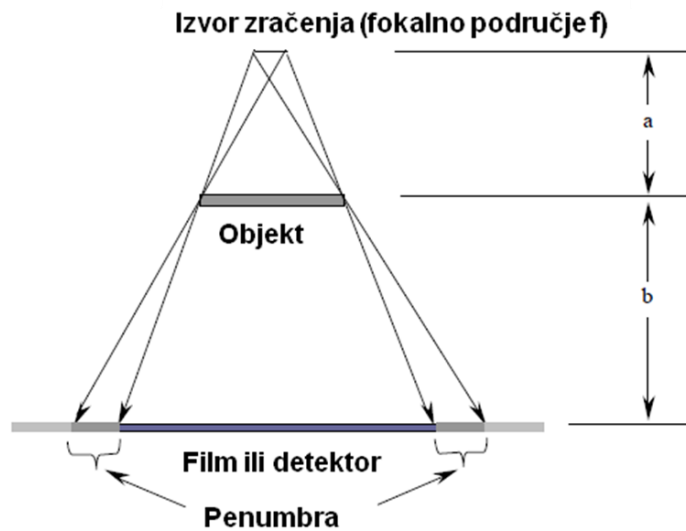
Slika 6.4. Primjer pojačane apsorpcije (svjetliji tonovi) na područjima s većom količinom olovno bijele i olovno kositreno žute (vrh nosa, ispod očiju...).

Geometrija i oštrina

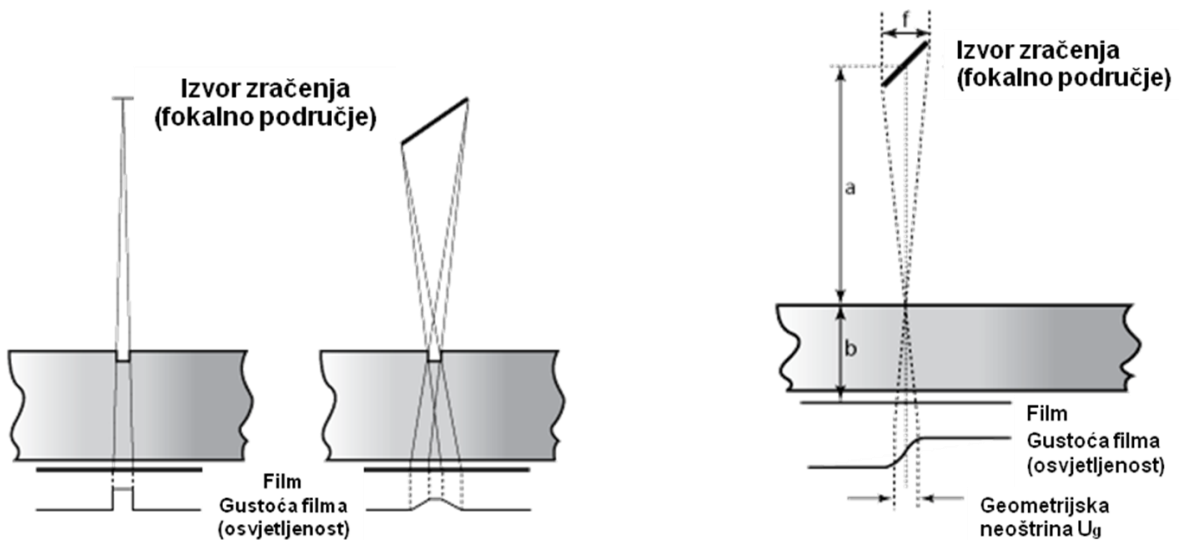
Dobivanje minimalne geometrijske neoštrine U_g (minimalna penumbra) prilikom rentgenske radiografije:

- izvor rentgenskog zračenja sa što manjom veličinom fokalnog područja
- objekt što bliže detektoru, izvor zračenja što dalje. No s udaljenosti izvora opada i intenzitet → toliko daleko koliko je potrebno da se penumbra dobro kontrolira.
- što je penumbra manja, to je slika oštija.

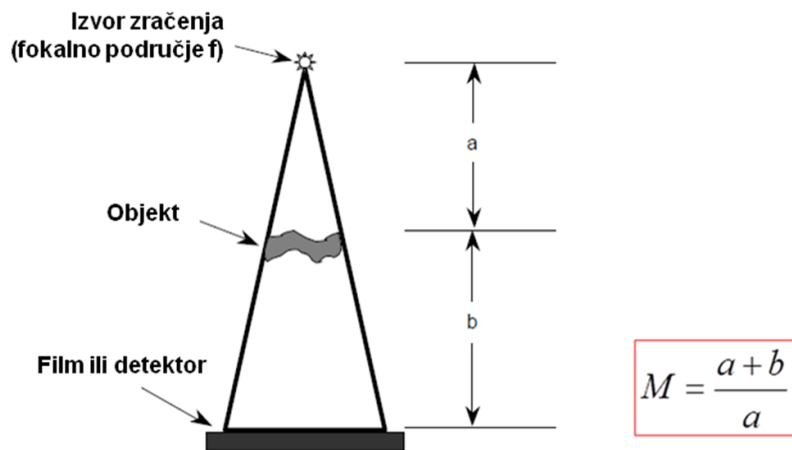
$$U_g = f \cdot \frac{b}{a}$$



Slika 6.5. Lijevo: nastanak sjene i polusjene ovisno o položaju izvora svjetlosti (ili bilo kojeg EM zračenja). Desno: ovisnost veličine penumbre o veličini izvora zračenja i relativnim udaljenostima između izvora i objekta, i objekta i filma/detektora.

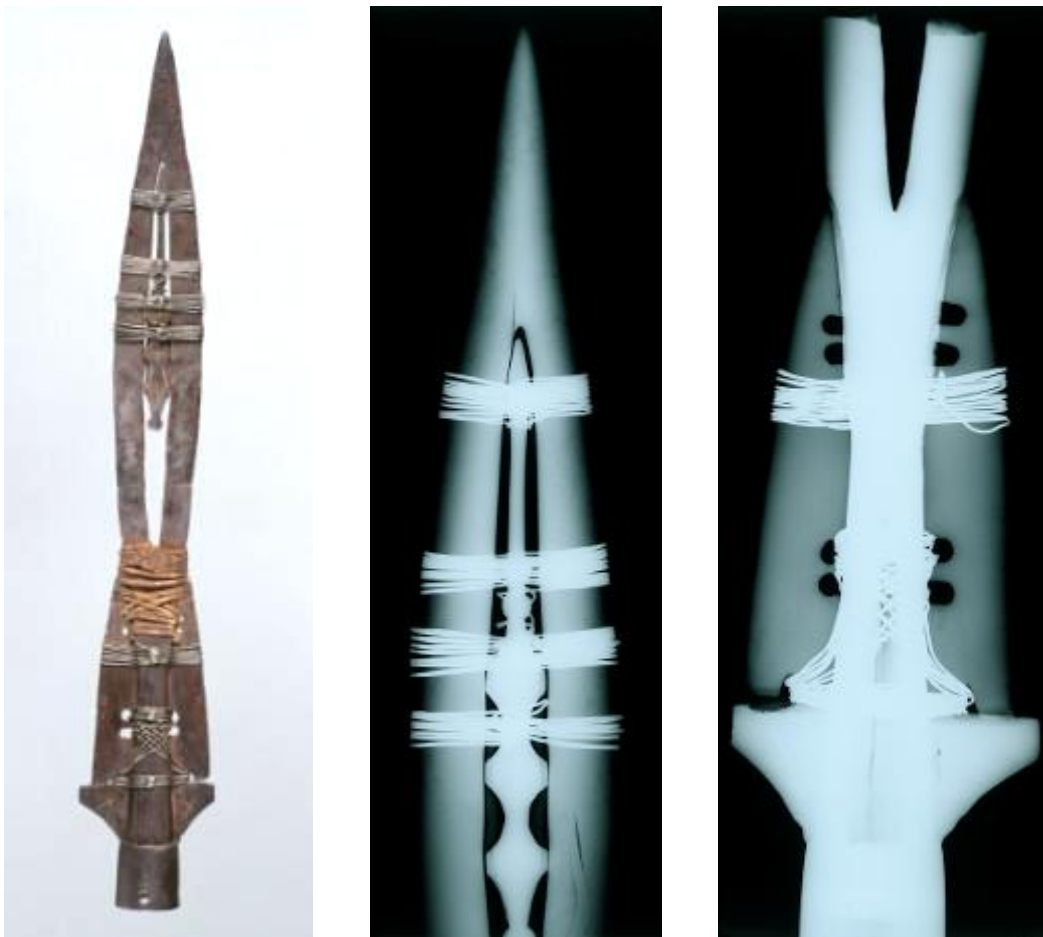


Slika 6.6. Primjeri kako većina izvora zračenja i debljina objekta utječu na vizualnu kvalitetu slike. Što su izvor i debljina objekta veći, to će neoštrina biti jače izražena.



Slika 6.7. Kontroliranje veličine slike (radiograma): ukoliko udaljavamo objekt od filma, slika se povećava ("zumiranje"). Problem – povećanje penumbre. Rješenje – objekt ne predaleko od filma, cijev s dovoljno malim f .

Primjer iz prakse:

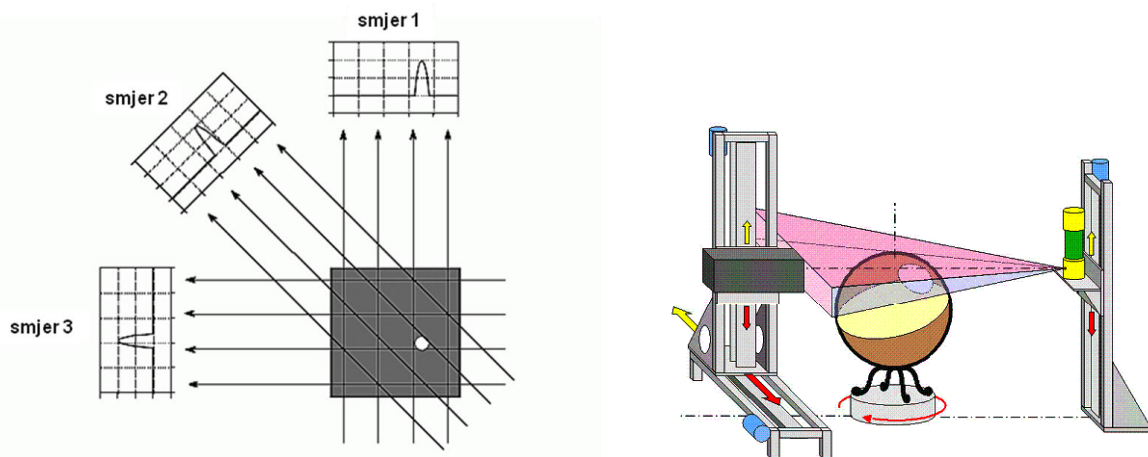


Slika 6.8. Sveto Koplje (The Holy Lance), relikvija; vrh koplja kojim je, po predaji, proboden Isus na križu. Riznica pri Kunsthistorisches Museum Wien, Beč. Lijevo: prikaz Koplja; sredina i

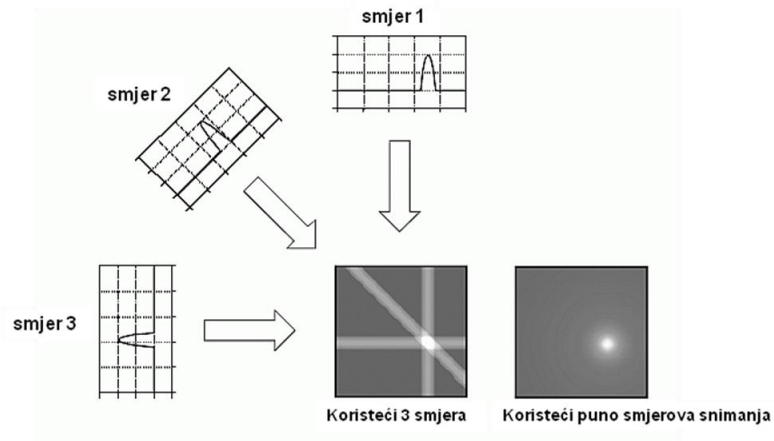
desno: rentgenski radiogrami gornje i donje polovice Koplja. Namotane srebrne žice jasno su vidljive, dok su kožne vrpce „prozirne“ za rentgensko zračenje i ne apsorbiraju ništa (organski materijal). Na srednjoj slici jasno su vidljivi tragovi u obliku pukotina, što su zapravo uklopine šljake u razvučenoj formi i dobra su indikacija procesa kovanja. Sastav šljake je od lakših elemenata nego Fe, pa su i ti dijelovi „prozirni“ za rentgensko zračenje. Pod običnim svjetlom površina na tim mjestima izgleda potpuno ravno i ispunjeno. [5]

6.2. Rentgenska računalna tomografija (CT)

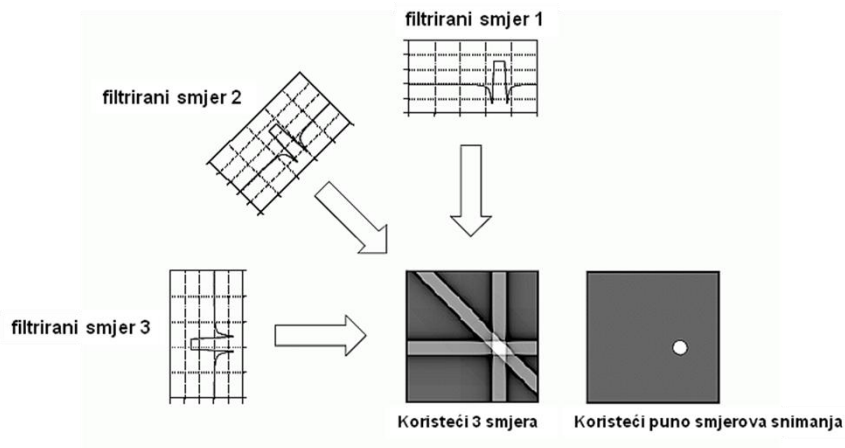
Rentgenska računalna tomografija (computer tomography – CT) bazira se na istom fizikalnom principu kao i klasična radiografija, ali je tehnička izvedba CT snimanja drugačija:



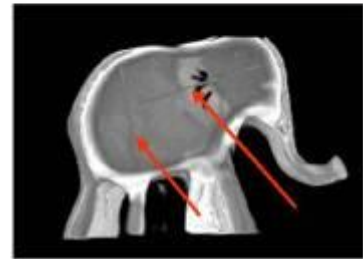
Slika 6.9. CT smjerovi snimanja: CT prikuplja set snimki iz različitih smjerova i rekonstruira odgovarajuću sliku. Radiografska projekcija objekta (npr. olovne kuglice) iz svakog od smjerova jednaka je sumi vrijednosti uzduž zrake koja prolazi kroz taj objekt. Ovdje prikazana samo 3 “pogleda”, CT koriste više stotina “pogleda” iz različitih kutova. Desno: skica eksperimentalnog postava prilikom računalne tomografije „Velikog globusa“, Egnazio Danti, 1567, Palazzo Vecchio, Firenca. [6,7]



Slika 6. 10. Povratna projekcija (PP): PP-om se rekonstruira slika tako što se uzimaju informacije za svaki smjer i razvuku (razmažu) uzduž smjera originalnog snimanja. Rezultirajuća slika je mutna verzija ispravne slike. [6]



Slika 6.11. Filtrirana povratna projekcija (FPP): FPP-om se rekonstruira slika tako što se prije rekonstrukcije PP-om filtrira informacija svakog smjera. Taj korak odstrani neoštrinu kao pri jednostavnom PP-u i rezultira u matematički ekzaktnej rekonstrukciji slike. FPP je najčešće korišten algoritam za CT sisteme. [6]



Slika 6.12. Dva primjera korištenja CT uređaja pri istraživanju objekata od povijesne i umjetničke važnosti. Primjer CT-a brončanog slona pokazuje mogućnost preciznog prodiranja u treću dimenziju i ciljano „izvlačenje“ zasebnih, individualnih ravnina (slices) unutar 3D prostora objekta. [7]

7. Atomske spektroskopije

Spektroskopija se bavi proučavanjem interakcije elektromagnetskog zračenja i materije. Pritom se zračenje definira kao usmjereni prijenos energije preko čestica ili valova. Dakle, ovisno o načinu prijenosa energije promatramo:

- korpuskularno ili čestično zračenje
- elektromagnetsko zračenje (prijenos u obliku valova (kvanta energije = fotona))

Čestice od kojih se sastoji korpuskularno zračenje su:

- Neutroni - teške čestice bez električkog naboja, uz protone čine jezgru atoma
- Elektroni i pozitroni (beta čestice) - lagane čestice negativnog (odnosno pozitivnog u slučaju pozitrona) naboja, elektroni dolaze iz omotača atoma
- Protoni - čestice koje sadrže pozitivni električki naboj, težina im je blizu težine neutrona a zajedno sa njima čine jezgru
- Helijeve jezgre (alfa čestice) - jezgra koja se sastoji dva protona i dva neutrona, pa nosi dvostruki pozitivan naboj
- Teški ioni - veće su od helijevih jezgri, nastaju kad atom nekog elementa ostane bez elektrona, velike su brzine i energije

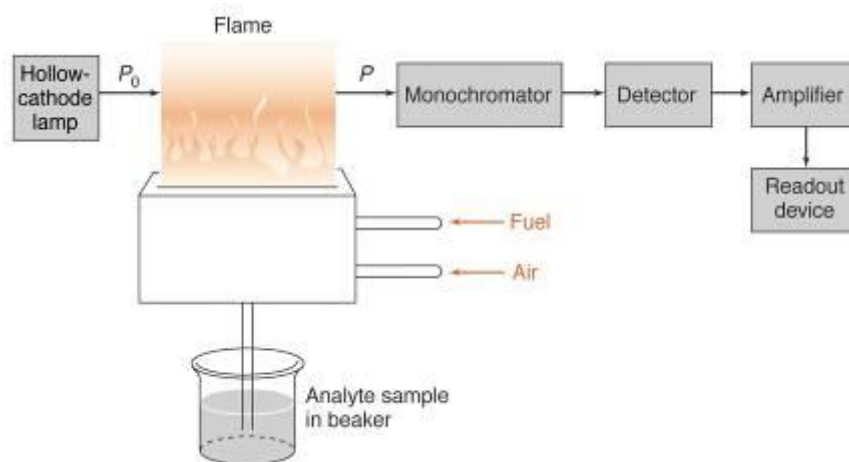
Spektroskopija se bazira na slijedećim činjenicama:

- energijski nivoi atoma (energetska stanja elektrona) su diskretni
- energijski nivoi molekula su diskretni ili kvantizirani
- svaki prijelaz u viši ili niži energijski nivo uvjetuje apsorpciju ili emisiju potpuno određenog iznosa energije, obično u obliku fotona
- mjerenjem energije apsorbiranog ili emitiranog zračenja može se analizirati elementni i molekulski sastav uzorka (kvalitativna analiza)
- određivanjem intenziteta takva zračenja možemo odrediti količinu prisutne određene atomske i molekulske vrste (kvantitativna analiza)

Uz izraz spektroskopija, često se koristi i izraz spektrometrija, gdje bi prvi pretpostavljao da se radi o kvalitativnim analizama, a drugi o kvantitativnim.

7.1. Atomska apsorpcijska spektroskopija

- Atomska apsorpcijska spektroskopija je kvantitativna analitička metoda primijenjiva za analizu metala i nekih nemetala.
- AAS koristi apsorpciju svjetla za mjerenje koncentracije plinovitih atoma.
- AAS je metoda kod koje se dio upadne svjetlosti koja prolazi kroz uzorak APSORBIRA na određenoj vrsti atoma. Što ima više uzorka više svjetla se apsorbira. Iz tih rezultata dobivamo informaciju o vrsti i količini atoma u nepoznatom uzorku.



Slika 7.1. Shematski prikaz rada atomskog apsorpcijskog spektrofotometra. S obzirom da su uzorci uglavnom tekućine ili krutine, atomi ili ioni materijala moraju biti evaporirani u plamenu. Atomi apsorbiraju UV ili VIS svjetlo i prelaze u pobuđena energetska stanja. Koncentracija uzorka se određuje iz jačine apsorpcije.



Slika 7.2. Atomski apsorpcijski spektrofotometar se sastoji od izvora svjetla, komore za uzorak i detekcijskog sustava.

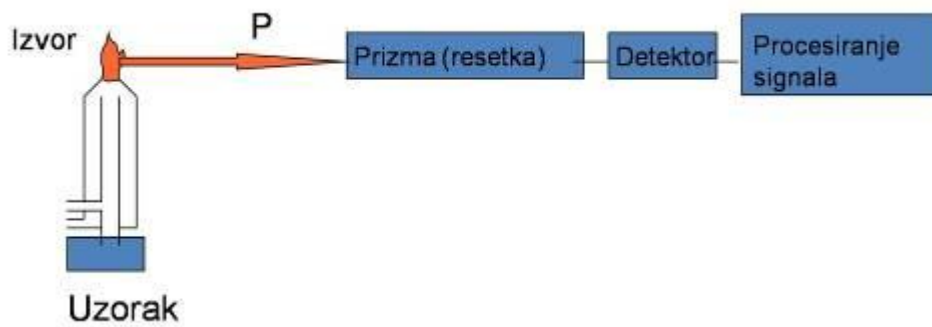
- Izvor svjetlosti je lampa čija katoda je načinjena od elementa kojeg mjerimo (tražimo, sumnjamo da je u uzorku...)
- SVAKI element zahtijeva drugi izvor svjetlosti (drugu lampu sa drugom katodom)!!

Kvantitativana analiza se izvodi mjerenjem apsorpcija niza uzoraka poznate koncentracije → iz tih rezultata dobiva se kalibracijska krivulja

- Usporedba rezultata nepoznatog uzorka s kalibracijskom krivuljom i jednačbom pravca omogućuju nam nalaženje nepoznate koncentracije.

7.2. Atomska emisijska spektroskopija

- Atomska emisijska spektroskopija koristi kvantitativno mjerenje optičke emisije pobuđenih atoma za određivanje koncentracije uzorka.
- Otopljeni atomi uzorka usisani su u područje za pobudu gdje su atomizirani najčešće plamenom, električnim izbojem ili plazmom. Ovi izvori visokotemperaturne atomizacije omogućuju dovoljno energije za pobudu atoma u viša energetska stanja.
- Atomi se vraćaju u osnovna stanja emitirajući karakteristično svjetlo.

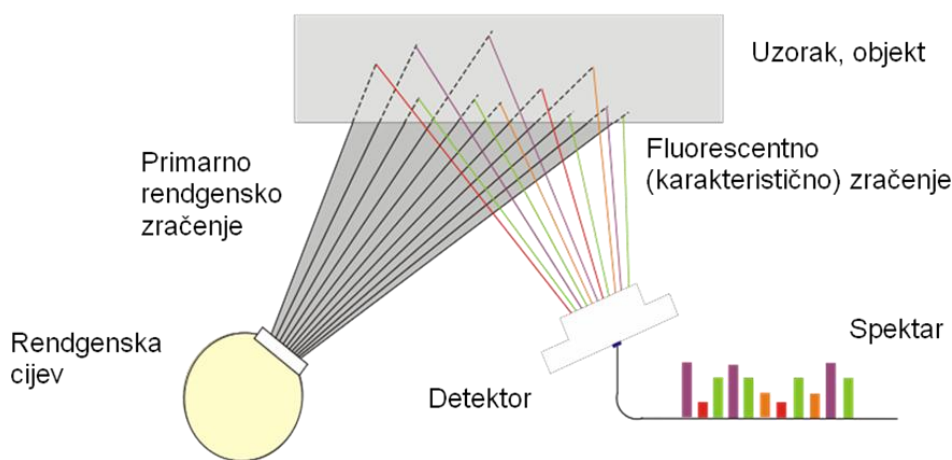


Slika 7.3. Shematski prikaz rada atomskog emisijskog spektrofotometra.

8. Rentgenska fluorescentna analiza (XRF)

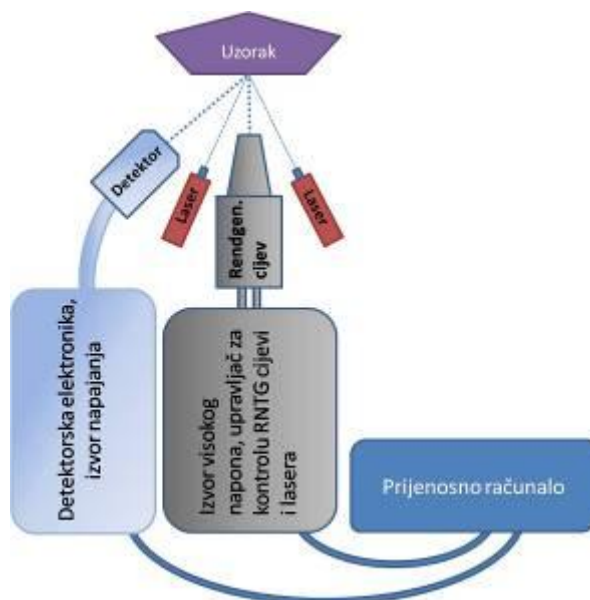
Rentgenska fluorescentna analiza (X-ray fluorescence analysis – XRF) jedna je od najprimjerenijih metoda za kvalitativno i kvantitativno istraživanje objekata umjetničke, povijesne i/ili arheološke vrijednosti. Njene prednosti možemo sažeti kroz sljedeće točke [8]:

- nedestruktivna (jedan od najvažnijih kriterija izbora optimalne analitičke metode pri istraživanju vrijednih artefakata)
- brza (moguća analiza velikoga broja sličnih objekata ili jednog objekta na više mjesta)
- osjetljiva (omogućuje određivanje ne samo glavnih elemenata, odnosno spojeva artefakta, nego i elemente u tragovima, mala onečišćenja itd.)
- više-elementna (moguće je unutar jednog mjerenja prikupiti informacije o više elemenata istodobno, ali i dobiti informacije o elementima za koje se inicijalno možda nije mislilo da su bitni za istraživanje)
- univerzalna (moguća analiza mnogih objekata raznih veličina i oblika)
- mogućnost in-situ primjena (veliki objekti ili objekti koji se ne smiju dislocirati)
- postoji u raznim izvedbama i oblicima, koje omogućuju primjenu na najraznovrsnijim problematikama: laboratorijski XRF uređaj, prijenosni XRF uređaj, mikro-XRF (uglavnom laboratorijski), PIXE-XRF (kombinacija s PIXE (za PIXE vidi kasnije), TXRF (XRF koji se bazira na totalnoj refleksiji rentgenskog zračenja s uzorka)



Slika 8.1. Princip XRF-a: da bi se provela analiza predmet se mora ozračiti primarnim rentgenskim snopom poznate energije. To rentgensko zračenje pobuđuje atome analiziranog materijala i inducira viša energetska stanja. Prilikom vraćanja u osnovno energetska stanje dolazi do oslobađanja energije i emisije sekundarnog rentgenskog zračenja iz materijala. To zračenje, koje se naziva i fluorescentno zračenje, karakteristično je za atome unutar materijala, a njegovom detekcijom utvrđujemo o kojim se elementima radi (kvalitativna analiza) i u kojoj su mjeri zastupljeni (kvantitativna analiza).

Kada se provodi na zraku, metoda omogućuje određivanje elemenata od cca. silicija (atom. broj $Z = 14$) do urana (atom. broj $Z = 92$). U svojim tehnički složenijim inačicama (s vakuumskom komorom) XRF može detektirati elemente od ca. natrija (atomski broj $Z = 12$) nadalje. Mogu se istraživati kruti, tekući i uzorci u prahu.



Slika 8.2. Shematski prikaz komponenti XRF instrumenta i geometrija prilikom provođenja rentgenske fluorescentne analize.

Dodatni moment koji je primjenu XRF tehnike još više približio znanstvenicima i stručnjacima u području istraživanja kulturne baštine povezan je s pojačanim razvojem na polju rentgenske optike, tj. poboljšanjem mogućnosti fokusiranja rentgenskoga zračenja. Time se ostvaruje i svojstvo mikroskopičnosti analitičkog sustava, poželjno, a često i nužno svojstvo istraživačke tehnike. Primarno rentgensko zračenje danas je s pomoću odgovarajućih polikapilarnih leća moguće fokusirati i na promjer < 20 mikrometara, s istodobnim povećanjem intenziteta snopa i za 2-3 reda veličine u odnosu na klasične „pin-hole“ kolimatore. Prednosti su takvog mikro-XRF sustava u primjeni na vrijednim umjetničkim objektima višestruke. Prvo, izvrsna prostorna rezolucija primarnog snopa omogućuje ciljane analize izoliranih područja mikrometarskih dimenzija. Time je omogućeno nedestruktivno istraživanje i najsitnijih detalja izravno na objektu, bez eventualnoga negativnog utjecaja susjednih područja koja nismo željeli obuhvatiti analizom. Drugo, ako se uzorkovanje na objektu ipak mora provesti, količine materijala potrebne za analizu mikro-XRF uređajem praktički su neznatne, tako da golim okom rezultati uzorkovanja ne moraju biti ni vidljivi.

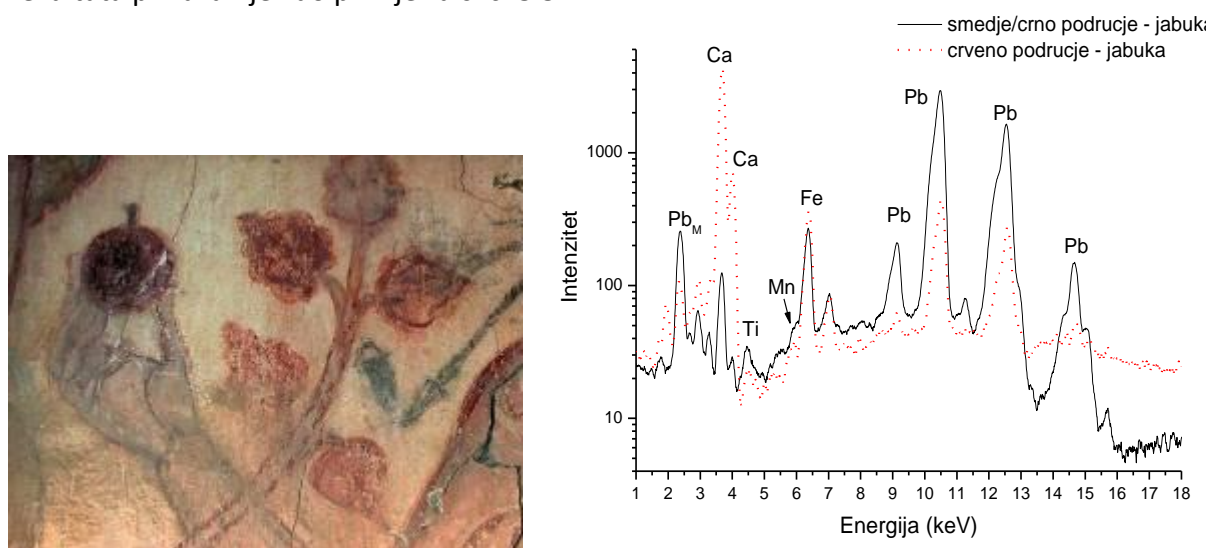
No, kao i sve druge metode, i XRF ima svoje nedostatke:

- samo za anorganske materijale
- površinska metoda

- isključivo elementnog karaktera
- teška kvantifikacija ukoliko se radi o određivanju anorganskih primjesa na organskoj matrici

Primjer iz prakse:

XRF istraživanja provedena na zidnoj slici u romaničkoj crkvi sv. Nikole, u mjestu Winkel, nedaleko od Beča u Austriji. Pretpostavlja se da slika datira iz 1220. godine. Mjerenja su provedena prijenosnim XRF uređajem, *in situ*, a pigmenti uporabljeni/korišteni pri izradi ove zidne slike identificirani su na terenu potpuno nedestruktivno i bez uzorkovanja. Dio rezultata prikazan je kao primjer u slici 8.3.



Slika 8.3. Lijevo: dio zidne slike (iz 13. stoljeća) koja je bila predmet konzervatorsko-restauratorskih istraživanja (romanička crkva u mjestu Winkel, blizu Beča, Austrija), na kojemu se vidi jabuka u Adamovoj ruci. Pretpostavlja se da je jabuka izvorno bila crvene boje, no zbog visokog udjela olova u nekim djelovima, došlo je do djelomičnog crnjenja. Desno: spektri dobiveni na smeđe/crnim i crvenim područjima jabuke sa slike lijevo. Pigmenti su crveni oker, miješan s minijem i/ili olovno bijelom. Područja s većim udjelom Pb (iz minija i/ili olovno bijele) sklonija su crnjenju. Niže koncentracije Ca i Fe u crnom dijelu jabuke (djelomično potječu iz podloge, djelomično iz pigmenta) mogu se objasniti višom udjelom Pb u pigmentu uporabljenom za taj dio jabuke, koji mijenja informaciju iz donjih, dubljih slojeva. Svi ti pigmenti tipični su za zidno slikarstvo srednjeg vijeka. Crno/smeđi izgled pojedinih istraženih područja, a za koje se smatra da su originalno bili crvene boje (npr. dio jabuke u Adamovoj ruci, objašnjen je djelomičnim crnjenjem uporabljenih pigmenta (slika lijevo). Pod utjecajem svjetla minij (Pb_3O_4) može s vremenom prijeći u smeđe-crni PbO_2 . Nadalje, olovno bijela može reagirati sa vodikovim sulfidom (H_2S) iz zraka, kao i s bojilima koja sadržavaju sumpor, te stvoriti olovni sulfid (PbS = smeđe-crni). Posljedično, područja s višim udjelom Pb trebala bi biti sklonija crnjenju od područja s manje olova. Vizualna usporedba istraženih područja s pripadajućim XRF spektrima potvrđuju ove pretpostavke. [9]

9. Rentgenska difrakcijska analiza (XRD)

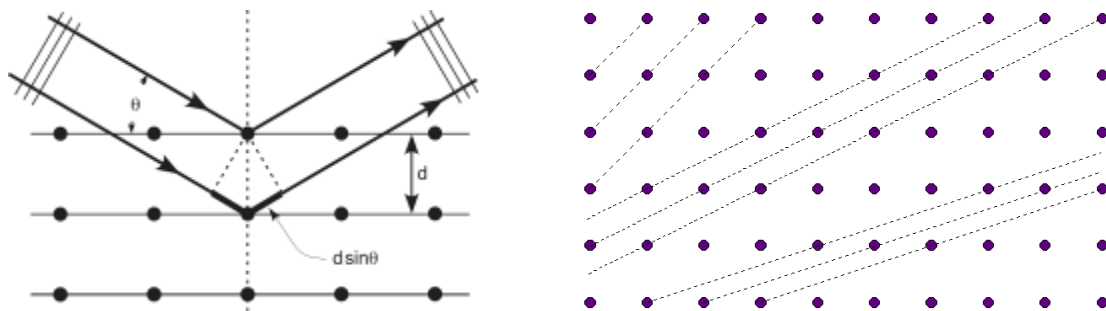
- Metoda kojom proučavamo kristalnu rešetku materijala (određujemo kako su elementi međusobno povezani u kristal)
- Rentgenski snop je usmjeren na kristal, nakon toga proučava se interakcija rentgenske zrake i atoma u materijalu
- Djeluje samo na kristaliničnim materijalima
- 95% svih anorganskih materijala su kristalinični

Princip: zraka prodire u kristal → reflektira se od kristalnih ravnina → dolazi do interferencijskih efekata i stvaranja serija svjetlih i tamnih crta na filmu koji prati te refleksije
→ nastajanje difrakcijskih obrazaca

Uvjet za refleksije na kristalnim ravninama (difrakcija): → zrake reflektirane sa različitih kristalnih ravnina u fazi (konstruktivna interferencija)

Refleksije na kristalnim ravninama (difrakcija) kada je ispunjena Braggova jednadžba:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta$$



λ - valna duljina

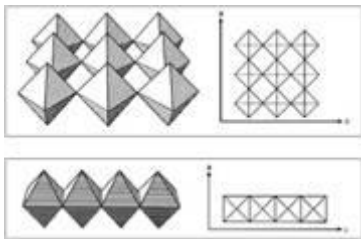
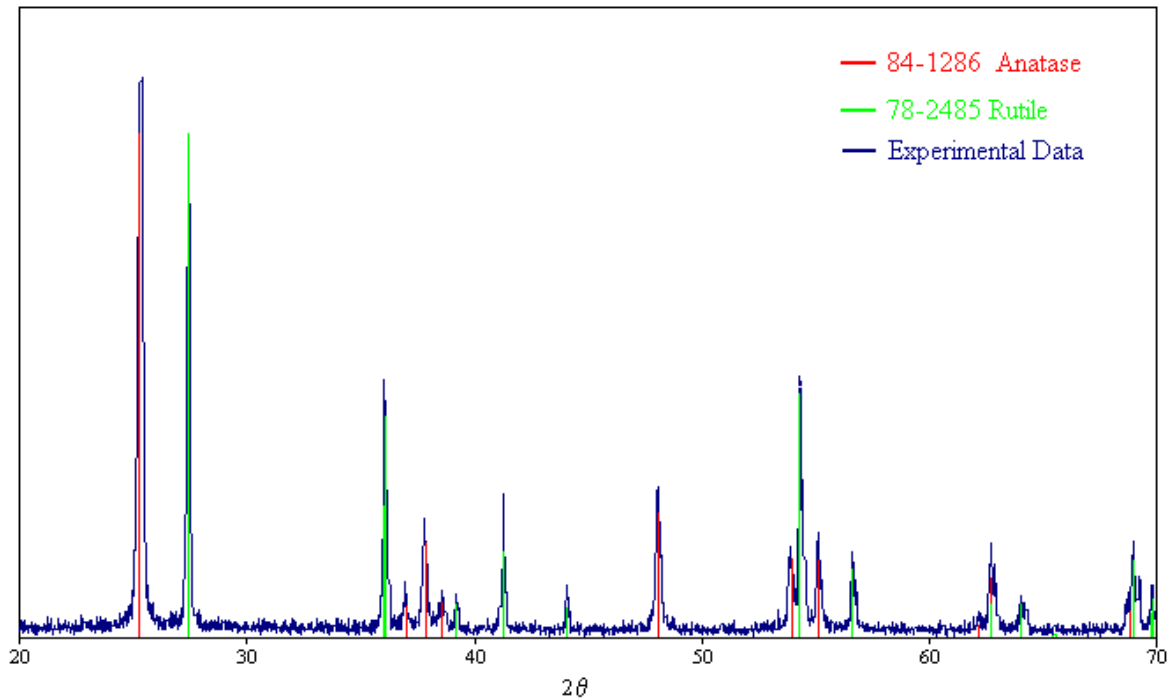
d - udaljenost između kristalnih ravnina (dimenzije kristalne rešetke)

θ - kut između upadne zrake i ravnine raspršenja

Slika 9.1. Lijevo: refleksije s kristalnih ravnina i uvjeti za rezultirajuću interferenciju. Desno: ravnine u istoj kristalnoj rešetki mogu biti različite.

Ključno: svaka tvar (spoj) ima svoj jedinstveni difrakcijski obrazac („fingerprint“). Usporedbom dobivenog difrakcijskog obrazca s obrazcima iz baza podataka zaključujemo o materijalu.

Primjer:



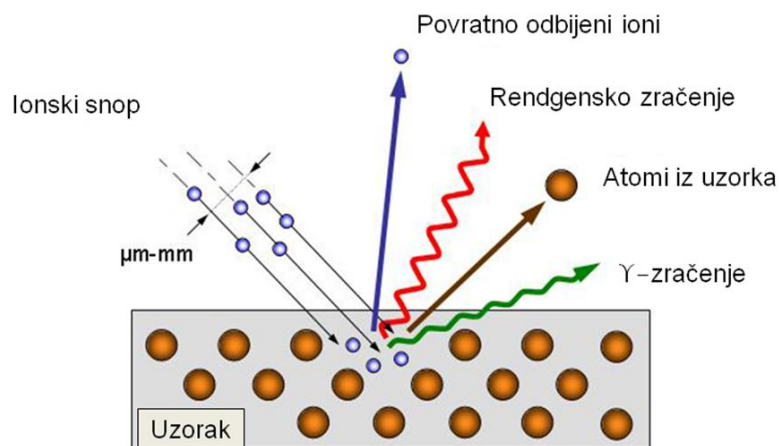
Slika 9.2. Sasvim gore: različite kristalinične faze titanovog dioksida, koje uvjetuju različita svojstva pigmenta, potvrđene metodom rentgenske difrakcije. Sredina: kristalna forma anataza. Dolje: kristalna faza rutila.

10. Analiza ionskim snopovima

Prilikom analize materijala ionskim snopovima, posebnim ubrzivačima (primjerice Van de Graaffov akcelerator/ubrzivač) protoni ili teži ioni ubrzavaju se pomoću napona od nekoliko miliona volti (brzina od oko 10% brzine svjetlosti) i usmjeravaju na metu. Pojavljuje se nekoliko vrsta međudjelovanja iona i atoma meta koje možemo grupirati u tri grupe:

- 1) Ionizacija: prolaskom kroz materijal proton/ion ionizira više od stotinu atoma mete, koji teže da ponovo postanu neutralni pri čemu emitiraju fotone.
- 2) Raspršenja: manje vjerojatno je elastično raspršenje protona na samoj atomskoj jezgri iz materijala mete (Rutherfordovo raspršenje)
- 3) Nuklearne reakcije: najmanje vjerojatni su nuklearni procesi (proton međudjeluje s jezgrom atoma)

Za karakterizaciju materijala koriste se procesi iz sve tri grupe. Ovisno o analitičkim potrebama i mogućnostima, mogu se promatrati razne nastale reakcije (slika 10.1.) i pritom koristiti različite vrste detektorskih sustava u određenim geometrijskim konfiguracijama.



Slika 10.1. Različiti fizikalni fenomeni kao rezultat interakcije ubrzanih iona i materije nude brojne izvore informacija za analize.

Put iona u materiji definiran je kao rezultat sudara sa jezgama atoma. Gubitak energije pri interakciji iona i materije moguć je kroz elastične sudare sa jezgama atoma i uslijed „trenja“ o elektrone (bez promjene smjera). Pritom su projektil i meta na sljedeće načine uključeni:

Djelovanje na projektil:

- Gubitak energije (nuklearne i elektronske)
- Promjena smjera

Djelovanje na „objekt“:

- Prijenos energije (zagrijavanje)

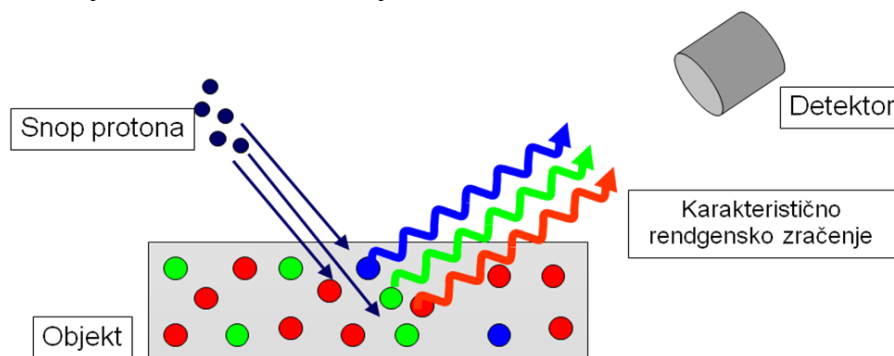
- Implantacija (dodavanje atoma)
- Promjene pozicija atoma
- Ionizacija i pobuda (elektronski omotač)
- Pobuda (atomska jezgra)

Prilikom interakcije iona s materijalom uočavamo sljedeće:

- dubina prodiranja: u području μm (do ca. $100 \mu\text{m}$)
(ovisno o energiji, ionu, materijalu)
Dakle, možemo reći da su metode površinske!
- interakcija: - emisija zračenja
(rentgensko i gama zračenje)
- emisija čestica
- oštećivanje: u pravilu nepostojeće (ovisno o materijalu i parametrima snopa)
Dakle, možemo reći da su metode nedestruktivne!

10.1. PIXE – Protonima inducirana emisija rentgenskog zračenja (Proton Induced X-ray Emission)

- Kao i XRF, PIXE daje elementni sastav materijala
- Uzorak ili mikro-uzorak bombardirani su fokusiranim snopom protona koji ionizira atome unutar mete
- Pobuđeni elementi emitiraju karakteristično rentgensko zračenje
- Zračenje detektirano raznim detektorima, ovisno o aplikaciji i omogućuje identifikaciju elemenata u materijalu



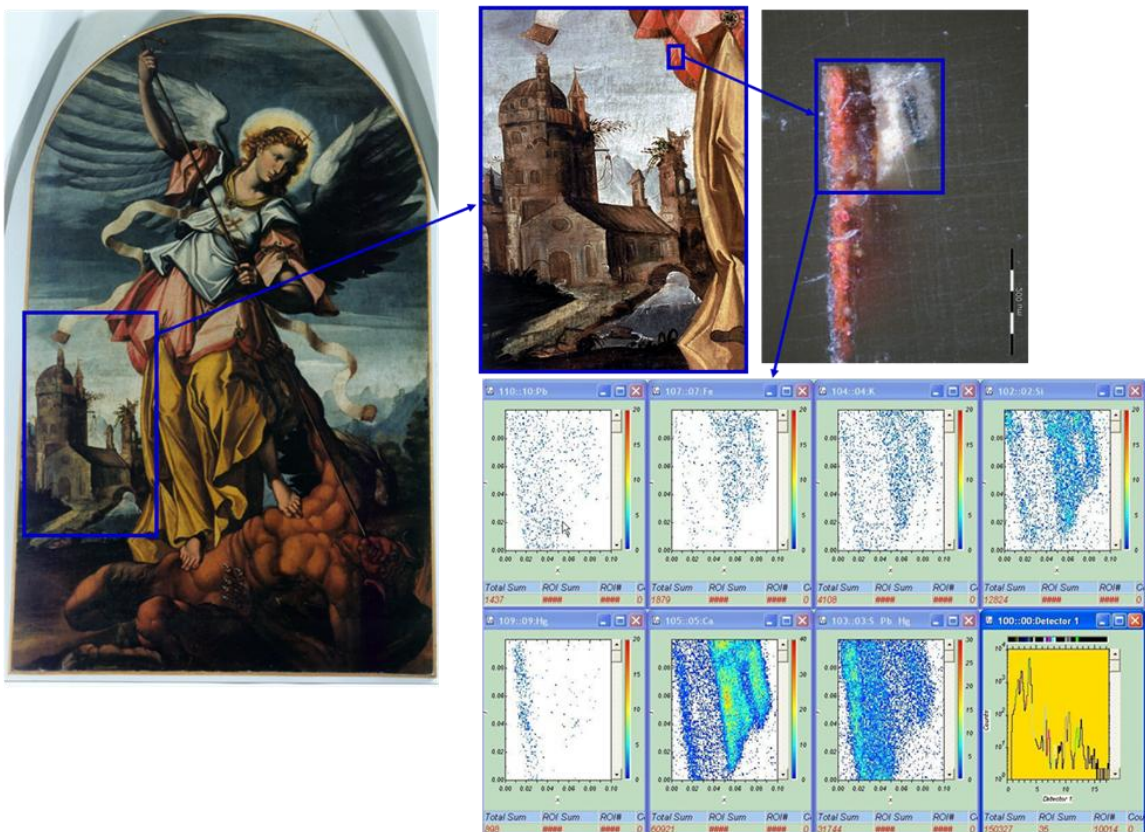
Slika 10.2. Procesi prilikom PIXE mjerenja: prodiranje (širenje) iona u površinske slojeve materijala (gubitak energije); ionizacija atoma i stvaranje slobodnih mjesta u jednoj od unutarnjih ljuski; prijelaz elektrona iz vanjskih ljuski i popunjavanje šupljina; oslobađanje energije kroz emisiju rentgenskog zračenja karakterističnog za atome unutar mete (karakteristično (fluorescentno) zračenje); detekcija zračenja

Prednosti i osobitosti PIXE analiza:

- ✓ detekcija kemijskih elemenata (kvalitativno i kvantitativno), dakle, metoda elementnog karaktera
- ✓ multielementna analiza
- ✓ nizak prag detekcije (analiza elemenata u tragovima)
- ✓ visoka osjetljivost
- ✓ mjerenja moguća u i izvan vakuuma (vakuumska komora ili vanjski snop)
- ✓ detekcija u vakuumu: Na do U, detekcija u zraku: Al do U
- ✓ u kombinaciji s mikrosnopovima iona moguća analiza mikroskopskih uzoraka veličine do oko 1 μm
- ✓ nedestruktivna analiza

Nedostatak: dobijaju se informacije o atomskim procesima. Dakle, nema informacija o kem. vezama, već samo o elementima unutar uzorka. Neprimjerno za organske uzorke.

Primjer:



Slika 10.3. Proučavanje pigmenata Hansa Georga Geigera kroz analizu mikropresjeka pomoću nuklearne mikroprobe (mikro-PIXE). Desno dolje: 2D mape elementne distribucije mikropresjeka pigmenta, skinutog s crvenog područja slike. Svjetlo-crveni sloj sadrži visoke koncentracije Hg i S (HgS – cinober), dok tamno crveni ispod sadrži Pb, Al, Ca, ali ne i Hg (ili minij ili karmin). [10]

10.2. PIGE – česticama inducirana emisija gama zračenja (particle (proton) induced gamma-ray emission)

S obzirom da gama zračenje dolazi iz jezgre atoma, ovdje promatramo reakcije ionskog snopa s jezgrom atoma (za razliku od PIXE, gdje se promatra rentgensko zračenje proizašlo iz elektronskog omotača atoma).

Mehanizmi i reakcije:

- ubrzani ion udara u jezgru atoma promatranog materijala
- dolazi do pretvorbe i jezgra prelazi u pobuđeno stanje
- slijedi trenutni povratak u prvotno stanje i simultana emisija gama zračenja
- energija zračenja je ovisna o elementu, odnosno o izotopu elementa

Osobitosti PIGE metode:

- ✓ detekcija lakih kemijskih elemenata B do Si (ukoliko za bombardiranje koristimo protone (nekoliko MeV))
- ✓ kvalitativni i kvantitativni rezultati
- ✓ moguće u i izvan vakuuma (vakuumska komora ili vanjski snop)
- ✓ nedestruktivna analiza

10.3. RBS – Rutherfordova spektroskopija povratnim raspršenjem (Rutherford backscattering spectrometry)

Metoda se bazira na elastičnom raspršenju upadnih iona iz akceleratora na jezgrama istraživanog materijala. Energija raspršenih čestica snopa na jezgrama atoma u meti ovisi o elementnom sastavu i dubinskoj raspodjeli elemenata.

Izvori informacija:

- pri elastičnom sudaru ubrzana čestica gubi karakterističnu količinu energije: kinematika daje informaciju o elementima
- dio energije gubi se i uzduž puta tijekom prodiranja u i ponovnog izlaska iz materijala: gubitak energije daje informaciju o dubini (dubinsko elementno razlučivanje)
- broj povratno raspršenih iona proporcionalan je broju prisutnih atoma u uzorku (meti). Preko udarnog presjeka moguć izračun koncentracije.
- Karakteristični utjecaji kristalne strukture na analitički rezultat daju informaciju o strukturi (channeling effect)

Osobitosti RBS-a:

- ✓ Nedestruktivna, kvantitativna analiza
- ✓ Visoka dubinska rezolucija
- ✓ Detekcija elemenata u području od Be do U
- ✓ Posebno korisno pri detekciji teških elemenata (visoki atomski broj) u laganoj matrici

Kombinacija PIXE, PIGE i RBS metoda omogućuje skoro sigurno određivanje potpunog elementnog sastava!

11. Neutronska aktivacijska analiza (NAA(R))

U osnovi je neutronska aktivacijska analiza (NAA) metoda elementne analize materijala za precizno određivanje koncentracija unutar uzorka/objekta. No također je moguće 2D mapiranje elemenata na slikama → autoradiografija neutronsom aktivacijom (NAAR – neutron activation autoradiography) ili jednostavno - autoradiografija.

Princip:

- materijal bombardiran neutronima stvoriti će nove izotope nakon apsorpcije neutrona
- ako je novi izotop nestabilan, početak će se raspadati i zračiti (γ zrake)
- svaki radioaktivni izotop ima specifičnu i poznatu brzinu raspada (poluvrijeme), koja nam mjerenjem daje element i njegovu koncentraciju → potpis izotopa

Izvori neutrona mogu biti ili nuklearne reakcije u reaktoru (npr. fizija U-235 izotopa) ili ubrzivači čestica (npr. bombardiranje litija visokoenergetskim protonima u akceleratoru).

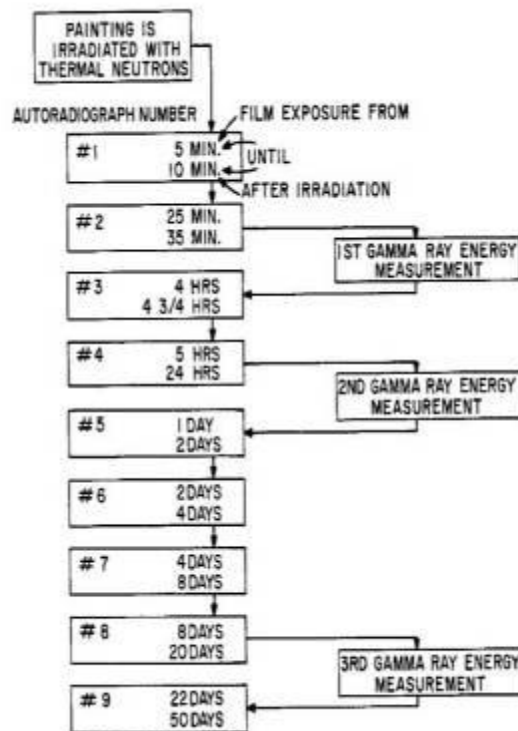
Za analzu pigmenata neke slike potrebno je:

1. ozračiti neutronima cijelu sliku, koristeći homogeni snop neutrona. Time se stvore nestabilni izotopi elemenata koji se raspadaju i pritom emitiraju gama (γ) i beta zrake
2. nakon toga slijedi prostorno razlučeno mjerenje aktivnosti odgovarajućim sensorima

Element	z	Simbol	Beta poluživot
Natrij	11	Na	15 sati
Aluminij	13	Al	2.3 min
Mangan	25	Mn	2.6 sati
Kobalt	27	Co	5.3 god
Bakar	29	Cu*	5.1 min & 12.8 sati
Arsen	33	As	26.5 sati
Antimon	51	Sb	3 dana
Zlato	79	Au	3 dana
Živa	80	Hg	48 dana

Tabela 11.1. Elementi koje je lako detektirati neutronsom aktivacijskom autoradiografijom. Poluživot (ili vrijeme poluraspada) je vrijeme u kojem se broj radioaktivnih atoma nekog materijala smanji na pola.

Da bi se dobila 2D mapa elemenata na slikama, na sliku se postavljaju filmovi koji su osjetljivi na emitirano zračenje, i to u precizno definiranim vremenskim intervalima. Na taj način možemo prostorno (koordinatno) izolirati pojedine elemente i dobiti jako preciznu 2D raspodjelu.



Slika 11.1. Vremenski intervali snimanja autoradiografa.

NAAR – u kratko:

- jedna od standardnih tehnika u analizi umjetničkih i arheoloških predmeta
- tipično, potreban je reaktor s velikom gustoćom toka neutrona (no moguće i pomoću akceleratora)
- omogućuje analizu izotopa – nemoguće s rentgenskim tehnikama
- dobra metoda za proučavanje porijekla uzoraka
- komplementarni pristup rentgenskoj radiografiji
- veća prodornost neutrona kroz materijale u odnosu na rentgensko zračenje omogućuje bolji uvid u unutarnju strukturu skulptura nego pomoću klasičnog XR-a
- ali:
 - moguće koristiti samo ako neutroni proizvedu radioaktivne izotope s prihvatljivim poluvremenom raspada i karakterističnim beta ili gama signalima
 - uzorci još dugo vremena mogu ostati radioaktivni (→ kratkoročno destruktivno)

12. Infracrvena spektroskopija (IR) – Fourierova transformacija infracrvene spektroskopije (FTIR)

Princip na kojem se bazira infracrvena (IR) spektroskopija je mjerenje apsorpcije odnosno transmisije infracrvenog zračenja kroz uzorak, na osnovu čega se posljedično određuje struktura molekula tj. molekularni sastav promatranog materijala. Naime, infracrveno zračenje emitiraju molekule zahvaljujući svojim internim vibracijama. Apsorbiranjem infracrvenog zračenja molekulske vibracije se pobuđuju, te molekule počinju jače vibrirati. Zbog toga se infracrvena spektroskopija, zajedno s ramanovom spektroskopijom zove *vibracijska spektroskopija*. Svaka molekula ima karakteristične vibracije, koje ovise o čvrstoćama veza i masama dijelova molekula koje vibriraju. Ta činjenica daje infracrvenoj spektroskopiji velike analitičke mogućnosti jer je moguće odrediti od kojih se funkcionalnih skupina molekula sastoji (tabela 12.1.). Kako svaka molekula ima različiti infracrveni spektar, infracrvena spektroskopija se koristi pri identifikaciji tvari.

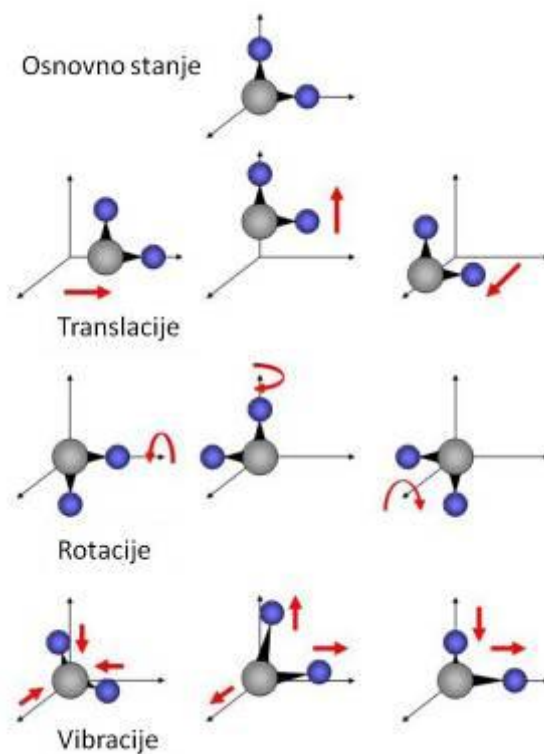
IR spektar uključuje područje valnih duljina od 0.76 do 1000 μm (odnosno područje valnog broja od 13160 do 10 cm^{-1}) i može se grubo podijeliti u tri područja:

Naziv područja	Područje valne duljine (λ)	Područje valnog broja (cm^{-1})
Bliže infracrveno (near infrared – NIR)	0,76 – 2,5 μm	13160 – 4000 cm^{-1}
Srednje infracrveno (middle infrared – MIR)	2,5 – 50 μm	4000 – 200 cm^{-1}
Dalje infracrveno (far infrared – FIR)	50 – 1000 μm	200 – 10 cm^{-1}

Tabela 12.1. Glavna IR područja

Interakcija infracrvenog zračenja s molekulama: kao posljedica apsorpcije IR zračenja u molekuli dolazi do:

- translacije molekula
- rotacije molekula
- pobude molekularnih vibracija



Slika 12.1. Shematski prikaz posljedica apsorpcije energije od strane molekule: stupnjevi slobode za molekularna kretanja jedne troatomske molekule (kao npr. SO_2). Gore: molekula u osnovnom stanju. Drugi i treći red: molekula se može kretati u 3 prostorna smjera x , y , z (translacije) i može rotirati oko 3 osi (rotacije). Zadnji red: s obzirom da je troatomskoj molekuli kroz stupnjeve slobode dozvoljeno kretanje samo u 9 smjerova, preostaju samo 3 mogućnosti za vibracije (za nelinearnu molekulu s n atoma postoji $3n - 6$ dozvoljenih osnovnih vibracija).

Analitičke informacije IR spektroskopije

- Identifikacija funkcionalnih grupa (npr. N-H, C-O, C=O)
- Identifikacija funkcionalnih grupa različite jačine vezanja (npr. C-C, C=C)

Vibracija	Približan valni broj (cm^{-1})	Napomena
C – H rastezanje	3000	
O – H rastezanje	3400	Jako široka vrpca
C = O rastezanje	1700	
X – H savijanje	1300 – 1500	X = O, C, H
C = C rastezanje	1600	
C \equiv C rastezanje	2200	
N – H rastezanje	1500 – 1650	

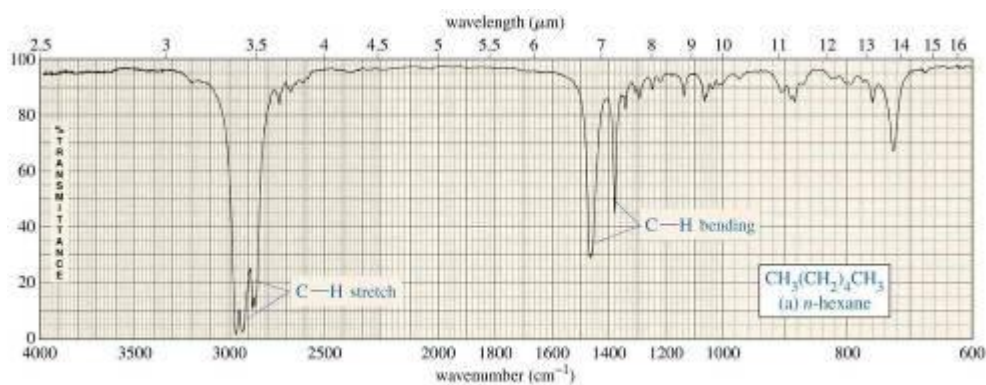
Tabela 12.2. Funkcionalne grupe

Princip rada IR spektrometra



Slika 12.2. Shematski prikaz IR spektrometra: usporedbom referentnog zračenja i zračenja kroz uzorak zaključujemo o apsorpcijskim svojstvima uzorka, iz čega zaključujemo o molekularnoj strukturi promatranog materijala.

Glavni koraci prilikom mjerenja: kroz nepoznati uzorak propuštamo infracrveno zračenje; nakon prolaska kroz uzorak nepoznatog sastava, intenzitet upadnog zračenja se smanjuje – znači, molekule iz uzorka apsorbiraju jedan dio zračenja. Ako analiziramo to izlazno, oslabljeno zračenje po frekvencijama, uočava se slabljenje koje je posebno izraženo u određenim frekvencijskim područjima. Za različite molekularne veze frekvencijska područja su različita te iz tih apsorpcijskih vrpca zaključujemo o kojim se spojevima radi.



Slika 12.3. Tipičan spektar IR spektroskopije, koji pokazuje ovisnost transmitancije (odnos intenziteta izlaznog i ulaznog zračenja) o valnoj duljini, odnosno valnom broju (tj. recipročne vrijednosni vale duljine; $1/\lambda$). Pozicije transmisijskih/aprorpcijskih vrpca ukazuju na različite kemijske veze i identificiraju ih.

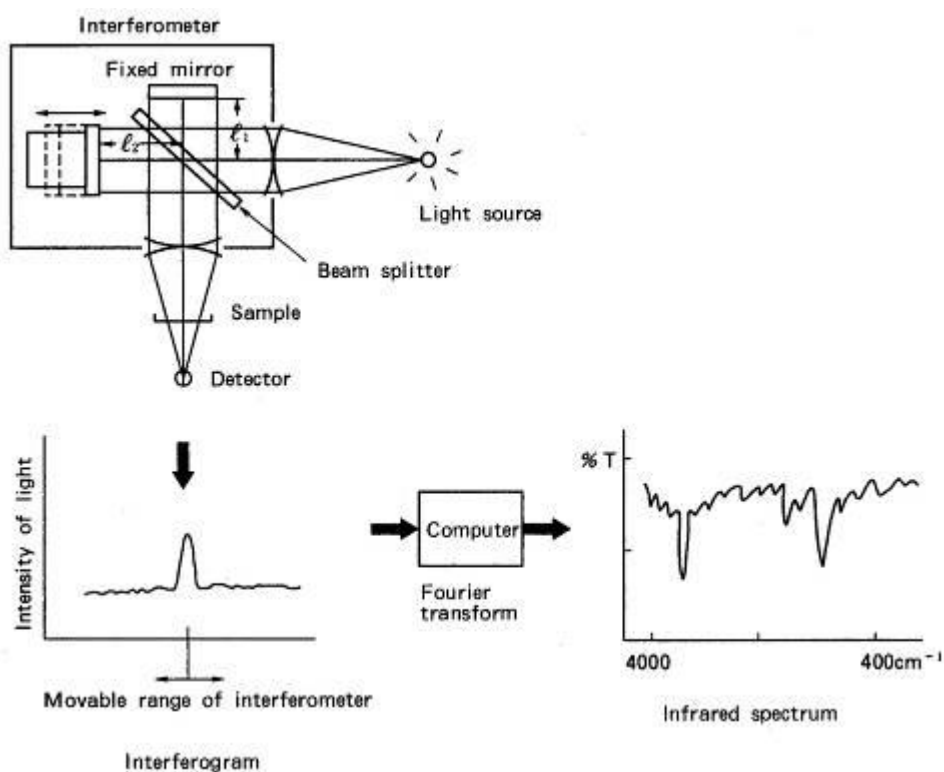
Općenito za IR spektroskopiju vrijedi:

- Ni jedne dvije molekule neće dati točno identičan IR spektar
- I za relativno malu molekulu postoji veliki broj vibracijskih energetske nivoa i obrazac IR aporpcija može biti vrlo kompleksan.

- Jednostavna rastezanja: $1600\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$
- Kompleksne vibracije: $400\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$, tzv. "fingerprint područje"
- Polarne veze su uglavnom IR aktivne (molekule s permanentnim dipolom (lagano elektronegativno nabijene) apsorbiraju infracrveno zračenje na odgovarajućim vibracijskim frekvencijama)
- Vibracijske frekvencije ovise o vrstama veza između atoma i o njihovoj jačini
- Kad je molekula ozračena IC elektromagnetskim zračenjem vibracijska veza apsorbirati će energiju ako su frekvencije svjetla i vibracije jednake (molekula apsorbira one dijelove IC spektra koji odgovaraju njihovim karakterističnim vibracijskim frekvencijama)
 - fingerprint materije
- Nepolarne veze u simetričnim molekulama apsorbiraju slabo ili ne apsorbiraju uopće

Fourierova transformacija infracrvene spektroskopije (FTIR)

FTIR spektroskopija je metoda dobivanja infracrvenog spektra tako da se prvo prikupi interferogram signala uzorka koristeći interferometar, a zatim provede Fourierova transformacija (FT) interferograma kako bi se dobio spektar. FTIR spektrometar sakuplja i digitalizira interferogram, provodi FT funkciju i prikazuje konačan spektar.



Slika 12.4. Princip rada uređaja za FTIR spektroskopiju

Osnovni dio FTIR instrumenta je intrerferometar. Svi FTIR spektrometri koriste Michelsonov intrerferometar sa dvostrukim snopom, što podrazumijeva: dva izvora zračenja, fiksno i pokretno ogledalo, detektor i elektroniku. Signal se potom obrađuje u računalu, koje vrši Fourierovu transformaciju interferograma. Interferogrami se dobijaju na osnovu generiranja putne razlike zračenja koje se ostvaruje u interferometru korištenjem pokretnog ogledala. Analizom zračenja dobije se raspodjela energija (intenzitet zračenja) u ovisnosti od valne duljine, frekvencije ili valnog broja, odnosno spektar. Samo zračenje predstavlja promjenu elektromagnetskog polja u vremenu. Fourier je pokazao da vremenski ovisna promjena može biti prikazana kao skup sinusnih i kosinusnih valova različitih frekvencija. To je suština ovih uređaja – svaki interferogram može se predstaviti kao skupina sinusnih i kosinusnih valova različitih frekvencija, koji se Fourierovim transformacijama mogu pretvoriti u raspodjelu intenziteta zračenja po valnim duljinama, odnosno u spektar s karakterističnim pikovima za ispitivani uzorak.

Spektar se prikazuje kao transparentija (T %) ili apsorbcija (A) kao funkcija valnog broja (cm^{-1}) odnosno valne duljine λ (nm). Takvi spektri koriste se dalje za interpretaciju i analizu rezultata.



Slika 12.5. Tipičan uređaj za FTIR spektroskopiju, povezan s IR mikroskopom (na slici TENSOR 27 FT-IR spektrometar s HYPERION 3000 FT-IR mikroskopom, Bruker Optics) [11]

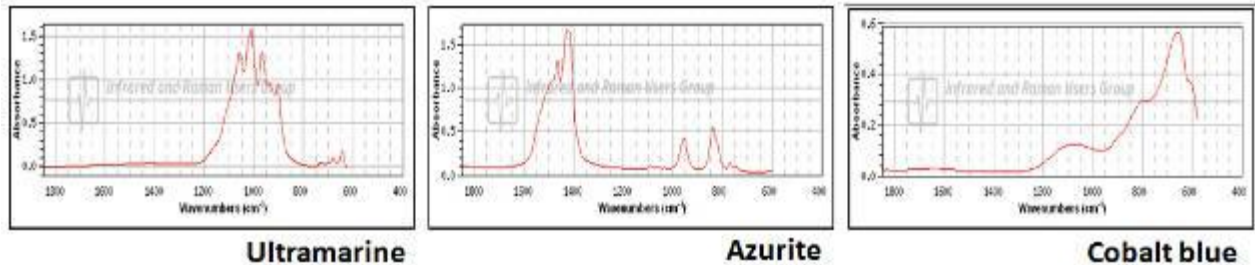
U kratko:

- Novija, znatno preciznija i brža metoda od klasične IR-spektroskopije
- FTIR daje optimalan spektar
- Odjednom se snima cijeli spektar i na taj način obuhvaća se veliki broj valnih duljina, daje visoki intenzitet propuštene svjetlosti, ima visoku rezoluciju koja se može lako mijenjati u skladu s osobinama uzorka.

FTIR spektroskopija koristi se za analizu:

- pigmenata, punila
- veziva: smole, proteini, ugljikohidrati, voskovi, ulja,

Par primjera spektara odnosno numeričkih prikaza:



Kreda:

1490-1370 cm^{-1} : CO_3^{2-} rastezna titranja

910-850 cm^{-1} : O-C-O deformacijska titranja

Gips:

1140-1080 cm^{-1} : asimetrijska SO_4^{2-} rastezna titranja

620 cm^{-1} : SO_4^{2-} deformacijska titranja

3700-3200 cm^{-1} : asimetrična i simetrična O-H rastezna titranja

Osobitosti (FT)IR spektroskopije:

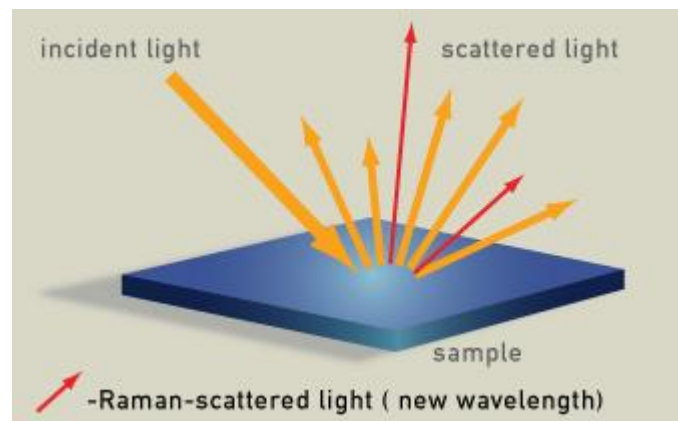
- Univerzalna metoda
- Osjetljivost 10^{-6} grama
- Brza i jednostavna
- Relativno jeftina
- Bogata informacijama
- "vidi" molekule - kemijske veze
- FTIR uređaj moguće je povezati s IR-mikroskopom i na taj način omogućiti mikro-FTIR aplikacije, za rad na mikro-uzorcima
- Većina molekula apsorbira mid-IR → korisna metoda

Problemi:

- ne može detektirati atome ili monoatomske ione (nema kemijskih veza)
- ne može detektirati molekule koje se sastoje iz dva identična atoma, kao npr. N_2 ili O_2
- vodene otopine je teško analizirati (voda je jaki IR apsorber)
- kompleksne mješavine rezultiraju kompliciranim i kompleksnim spektrima koje je teško interpretirati

13. Ramanova spektroskopija

Ramanova spektroskopija bazira se na otkriću iz 1928.g, kada indijski fizičar C. V. Raman uočava da se mala količina raspršenog vidljivog svjetla s određenih molekula razlikuje od početnog, upadnog svjetla. Također, on uočava da te razlike u frekvenciji ovise o kemijskoj strukturi molekula odgovornih za raspršenje. Za svoj rad na proučavanju raspršenja svjetlosti i otkriću efekta koji je po njemu dobio ime Raman je dobio Nobelovu nagradu za fiziku 1930.



Slika 13.1. Ramanov efekt: pobuda se vrši u području vidljivog, obično zelenim laserom. Od svog raspršenog svjetla približno 0,0001% fotona "pomaknuto" (shifted) i posjeduje nove valne duljine. [12]

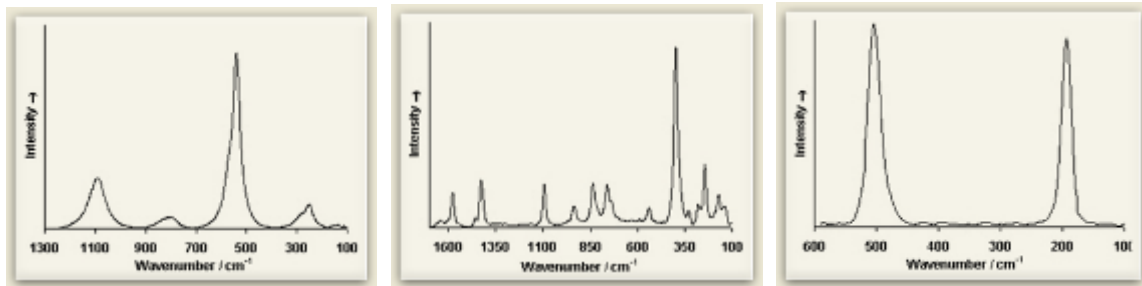
Svjetlost raspršena na molekuli sadrži dvije komponente koje dolaze od vibracija ili rotacija molekula, dakle karakteristična je za molekularno stanje tvari. Te skupine linija, koje odgovaraju vibracijskom i/ili rotacijskom spektru molekule, ovise o promjeni polarizabilnosti molekula u vremenu, pa ramanov spektar pokazuju samo one vibracije i rotacije molekula koje mijenjaju polarizabilnost molekule. Zato u Ramanovom i infra crvenom spektru, iste vrpce obično imaju različite intenzitete, a ponekad su u jednom od tih spektara potpuno nevidljive. Stoga se infracrvena i Ramanova spektroskopija smatraju komplementarnima. Ramanova spektroskopija ima veliku prednost nad infracrvenom spektroskopijom jer se ramanovi spektri mogu snimati u vodenim otopinama.

Kao izvor zračenja najčešće se koriste laseri, s obzirom da daju monokromatsko zračenje velikog intenziteta. Uglavnom se koriste laseri koji rade u vidljivom području, a rjeđe ultraljubičasti ili infracrveni laseri.

U kratko:

- Ramanov efekt odnosi se na malu količinu svjetlosti koja se rasprši neelastično od molekule i posjeduje drugu valnu duljinu od upadnog svjetla

- Ova apsorbirana energija je svojstvena svakoj molekuli, ovisno o valnoj duljini
- Promatranje pomaka u frekvenciji daje informacije iz kojih se zaključuje o molekularnoj strukturi nepoznatog uzorka
- Raman instrumenti koriste lasere, s valnim duljinama izabranima tako da daju što bolji omjer signal/šum



Slika 13.2. Tipični Ramanovi spektri prilikom mjerenja ultramarina, azurita i kobalt plave. [12]

Usporedba infracrvene spektroskopije i Ramanove spektroskopije:

- IR
 - Apsorpcijski proces
 - Reagira na asimetrične molekule – promjena dipola
 - Uglavnom treba pripremati uzorke
 - Voda može biti problem
- Raman
 - Proces raspršenja
 - Reagira na simetrične molekule
 - Priprema uzorka nije potrebna
 - Voda uglavnom nije problem

14. Kromatografske metode

Po IUPAC-ovoj (Union of Pure and Applied Chemistry) definiciji kromatografija je: *fizikalna metoda separacije u kojoj se sastojci koje treba razdvojiti raspodjeljuju između dvije faze, jedne koja je nepokretna dok se druga kreće (pokretna faza ili eluens) u određenom smjeru.*

Kromatografiju je izumio ruski botaničar Tswett (Cvet) početkom 20. st. Primijenio je kromatografsku tehniku za odjeljivanje otopine biljnih pigmenata klorofila i ksantofila prolaskom kroz staklenu kolonu napunjenu usitnjenim Ca-karbonatom. Odjeljeni sastojci videli su se na koloni kao obojene vrpce po kojima je ta tehnika dobila ime (*grč.* chroma = boja).

Kromatografski sustav čine:

- ❖ pokretna faza (mobilna)
- ❖ nepokretna faza (stacionarna)
- ❖ ispitivani spoj

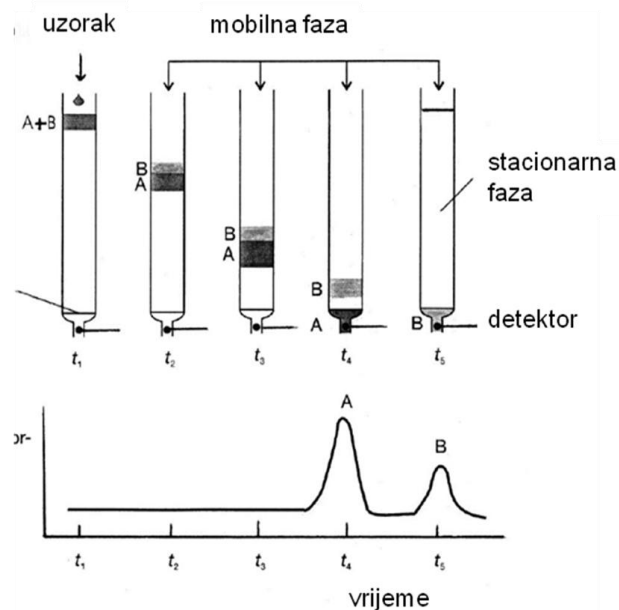
Metoda se bazira na različitom razdvajanju molekula uzorka između mobilne i stacionarne faze:

- Mobilna faza uzrokuje transport molekula uzorka uzduž stacionarne faze
- Pritom se stvaraju između uzorka i stacionarne faze specifična dinamička ravnotežna razdvajanja
- Molekule uzorka koje ne reagiraju sa stacionarnom fazom putuju s mobilnom fazom relativno brzo, bez zaustavljanja
- Molekule uzorka koje reagiraju sa stacionarnom fazom putuju znatno sporije od mobilne faze
- Razlike u brzini putovanja (dosega) omogućuju kromatografsko razdvajanje!

Dakle, plinovita ili tekuća mobilna faza nosi komponente uzorka kroz stacionarnu fazu, a odjeljivanje se temelji na razlikama u brzini kretanja komponenti kroz stacionarnu fazu.

Kromatografske metode odjeljivanja rade u tri osnovna koraka:

- podjela komponenti koje je potrebno odvojiti na osnovu različitog međudjelovanja na dvije odvojene faze (stacionarnu i mobilnu)
- elucija – izoliranje pojedinih komponenti
- određivanje komponenti preko odgovarajućih detekcijskih sustava
- Bazira se na različitoj raspodjeli molekula uzorka između mobilne i stacionarne faze



Slika 14.1. Gore: shematski prikaz kromatografskog razdjeljivanja neke mješavine. Dolje: kromatogram – grafički prikaz detektorskog signala u ovisnosti o proteklom vremenu u sistemu.

Same kromatografske tehnike možemo podijeliti prema sljedećim kriterijima:

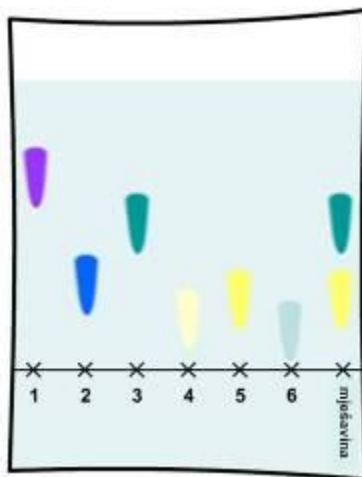
- ❖ Obzirom na ravnotežu između pokretne i nepokretne faze:
 - razdjelna kromatografija
 - adsorpcijska kromatografija
 - afinitetna kromatografija
 - kromatografija isključenjem
- ❖ Na temelju sastava pokretne faze:
 - plinska kromatografija
 - tekućinska kromatografija
 - fluidna kromatografija u superkričnim uvjetima
- ❖ Na temelju sastava nepokretne faze:
 - plošna kromatografija
 - → tankoslojna kromatografija
 - → kromatografija na papiru
 - kromatografija na stupcu ili u koloni

14.1. Plošna kromatografija

Pri plošnoj kromatografiji stacionarna faza nanosena je na ravnu plohu ili u pore papira. Mobilna faza prolazi kroz stacionarnu zbog kapilarnih sila ili gravitacije. Ukoliko je stacionarna faza nanosena na ravnu metoda se naziva tankoslojna kromatografija, ukoliko na papir, radi se o kromatografiji na papiru.

14.1.1. Kromatografija na papiru

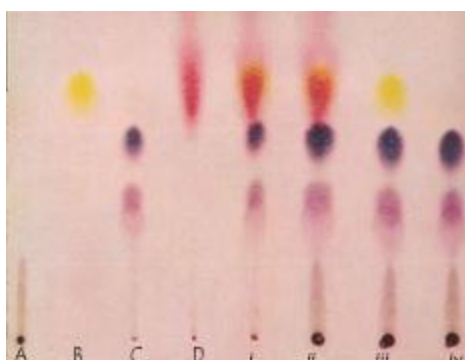
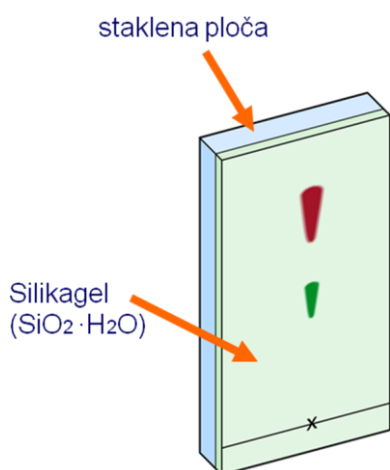
Kromatografija na papiru koristi se za odjeljivanje mješavina, posebice bojila ili pigmenta. Uzorci pojedinih (poznatih) pigmenta postavljaju se pored uzorka nepoznate mješavine. Otapalo se podiže po papiru uslijed kapilarnih sila i povlači komponente pigmenta. Kako se otapalo digne, položaje pojedinih pigmenta uspoređujemo s položajem mješavine.



Slika 14.2. Primjer kromatografskog razdvajanja na papiru, iz kojeg je dobro vidljiv i opći princip kromatografskog razdvajanja. Na pozicije 1-6 nanose se poznate komponente, na poziciju „mješavina“ nanesen je nepoznati uzorak. Nakon razdvajanja vidljivo je da je nepoznata mješavina sastavljena od komponenti koje su bile nanosene na pozicijama 3 i 5.

14.1.2. Tankoslojna kromatografija

Princip tankoslojne kromatografije analogan je kromatografiji na papiru, s glavnom razlikom da se u ovom slučaju umjesto papira koristi staklena ploča na koju je u tankom sloju nanesen film tzv. silikagela.



14.3. Lijevo: podloga namijenjena za tankoslojnu kromatografiju. Desno: primjer tipičnog kromatograma kao rezultat tankoslojne kromatografije.

Mnoge tvari su bijele ili bezbojne te teško vidljive na TLC ploči, stoga se često koristi UV svjetlo za osvjetljenje kromatograma, što pomaže da se takve tvari bolje uoče. To uglavnom djeluje dobro za organske spojeve. Alternativna metoda je da se koristi kemijski agens za lociranje – kemikalija koja reagira s tvari i stvori obojani spoj. Npr. kada je ninhidrin izložen organskom spoju, on ga boji u ljubičasto-smeđu.

Primjeri korištenja – analiza veziva:

- Smole: topive u Triklormetanu, dikloretanu ili etanolu

Razdvajanje: TLC ploča: silikagel

Mobilna faza: toluol:metanol = 95:5

- Voskovi: topivi u triklormetanu

Razdvajanje: TLC ploča: silikagel

Mobilna faza: heptan:eter:octena kiselina = 89:9:2

- Biljna tutkala: hidroliza u mravljoj kiselini (CH_2O_2 – metanska kiselina)

Razdvajanje: TLC ploča: silikagel

Mobilna faza: propanol:octena kiselina:amonijak

14.2. Kromatografija na stupcu ili u koloni

Pri tzv. kromatografiji na stupcu stacionarna faza ispunjava usku cijev (kolonu) kroz koju se mobilna faza kreće pod utjecajem tlaka ili gravitacije.

14.2.1. Plinska kromatografija (GC – gas chromatography)

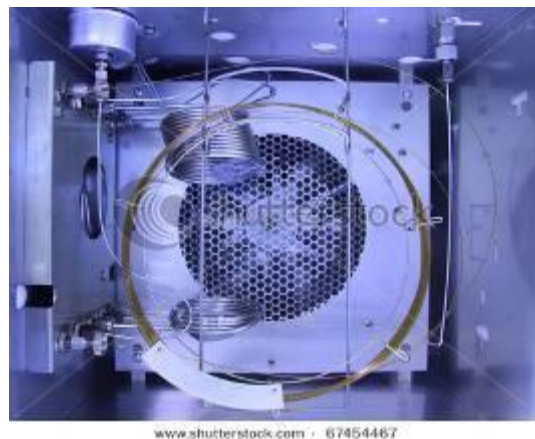
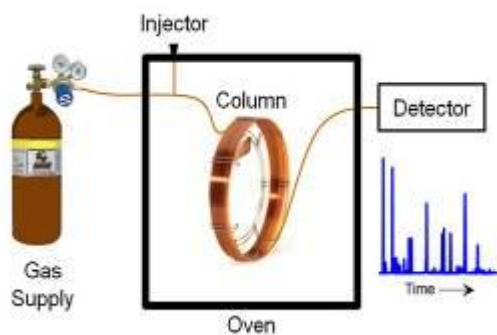
Mobilna faza: inertni plin koji eluira komponente smjese u koloni napunjenoj stacionarnom fazom. Za razliku od tekućinske kromatografije u plinskoj analiti ne reagira s mobilnom fazom te zbog toga njegova brzina kretanja kroz kolonu ne ovisi o kemijskoj strukturi mob. faze

Stacionarna faza:

a) za odjeljivanje komponenti male molekulske mase - čvrsta tvar velike specifične površine na koju se adsorbiraju analizirane komponente

b) za odjeljivanje komponenti velike molekulske mase – tekuća faza nanosena na površinu čvrstog nosača adsorpcijom ili kemijskim vezanjem

Analit: ubrizgava se kao tekućina koja zbog visoke temperature u kromatografu prelazi u plinovito stanje. Temperatura ulaza instrumenta postavlja se na 50°C višu temperaturu od temperature vrelišta najslabije hlapljive komponente iz analizirane smjese

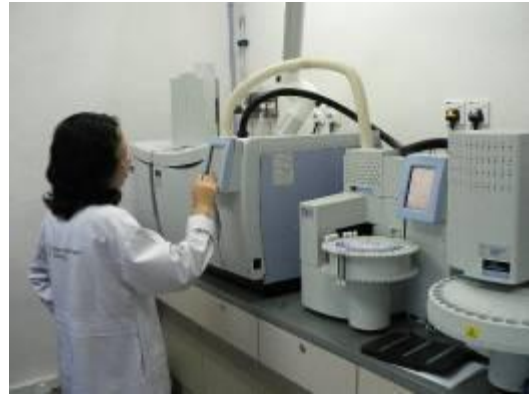
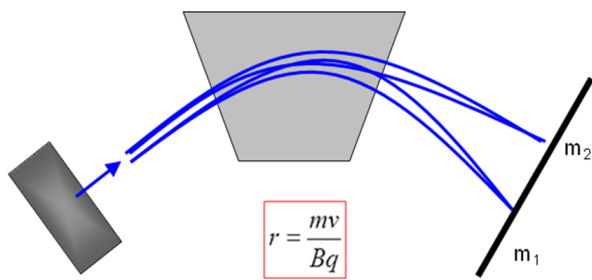


Slika 14.4. Lijevo: Shematski prikaz glavnih komponenti uređaja za plinsku kromatografiju. Desno: Unutrašnjost instrumenta za plinsku kromatografiju, gdje je vidljiva kolona unutar komore kromatografa. [13]

Plinska kromatografija u kombinaciji s masenom spektroskopijom (GC-MS – Gas Chromatography Mass Spectroscopy)

Kako se pri plinskoj kromatografiji (i kromatografijama uopće) zapravo radi o metodi razdvajanja, za potpunu karakterizaciju odnosno određivanje sastava nepoznate tvari potrebno je kombinirati je sa nekom analitičkom metodom koja će te kromatografijom razdvojene komponente i identificirati. Stoga se plinska kromatografija često povezuje sa masenim spektrometrom u jedan uređaj – GC-MS. Maseni spektrometar identificira komponente nepoznatog uzorka na osnovu njihovih različitih masa prema sljedećem principu (slika 14.5.): čestice ubrzane na poznatu brzinu v i usmjerene u magnetsko polje B zakreću određenim radijusom r ovisno o njihovoj masi m . Glavne komponente masenog spektrometra su:

- Ionski izvor – nakon prolaska kroz GC uređaj, molekule nastavljaju u maseni spektroskop (MS). Na putu molekule su razbijene u pozitivno nabijene čestice, ione.
- Filter – dok ioni putuju kroz MS, elektromagnetsko polje filtrira ih na osnovu njihove mase. Filter neprekidno skenira kroz raspon očekivanih masa i razdvaja nadolazeće ione iz ionskog izvora.
- Detektor – detektor broji broj iona sa specifičnom masom. Ova informacija šalje se u računalo i skuplja se u maseni spektar. Maseni spektar je graf broja iona različitih masa koji su prošli kroz filter



Slika 14.5. Lijevo: princip masenog spektrometra – odvajanja različitih masa u magnetskom polju. Desno: uređaj za GC-MS.

14.2.2. Ionska kromatografija

Ionska kromatografija omogućava razdvajanje iona ili nabijenih molekula. Metoda se temelji na razdvajanju komponenti smjese zbog djelovanja Coulombovih (ionskih) sila. Stacionarna faza ima ionske funkcionalne grupe koje reagiraju s ionima iz analizirane smjese suprotnog naboja. Metoda se dijeli na:

- *kromatografiju kationske izmjene* (cation exchange chromatography) – stacionarna faza ima neg. nabijene funkcionalne grupe
- *kromatografiju anionske izmjene* (anion exchange chromatography) – stacionarna faza ima poz. nabijene funkcionalne grupe

Literatura

- [1] <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/mod3.html>
- [2] Schreiner, Manfred; *Instrumentelle Analyseverfahren*. Skripta uz predavanje LV.-Nr. 020.037 Instrumentelle Analyseverfahren, Akademie der bildenden Künste Wien, Austria
- [3] Stuart, Barbara H.; *Analytical Techniques in Materials Conservation*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, West Sussex, England, 2007.
- [4] Desnica, Vladan; *Development, construction and application of a portable X-ray fluorescence device for analysis of art objects*. Doktorska radnja, dostupna kao PDF na: www.ub.tuwien.ac.at/diss/AC04497285.pdf
- [5] Schreiner, Manfred; Desnica, Vladan; Jembrih-Simbuerger, Dubravka; *Naturwissenschaftliche Untersuchungen an der Heiligen Lanze // Die Heilige Lanze in Wien*. Kirchweger, Franz (ur.). Skira, Milan, Wien, 2005. Str. 190-207.
- [6] <http://www.ndt-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Radiography/AdvancedTechniques/computertomography.htm>
- [7] <http://www.xraytomography.com/>
- [8] Desnica, Vladan; *Prijenosni uređaj za rentgensku fluorescentnu analizu (XRF) kao jedinstveni instrument za in situ elementnu karakterizaciju objekata kulturne baštine*. Godišnjak zaštite spomenika kulture Hrvatske. (2011) (u tisku).
- [9] Desnica, Vladan; Schreiner, Manfred; *A LabVIEW-controlled portable x-ray fluorescence spectrometer for the analysis of art objects*. X-Ray Spectrometry. 35 (2006) ; 280-286.
- [10] Laboratorij za interakcije ionskih snopova, Institut Ruđer Bošković, Zagreb.
- [11] www.brukeroptics.com/
- [12] <http://www.webexhibits.org/pigments/intro/spectroscopy.html>
- [13] www.schutterstock.com

Recenzenti: Doc.mr. Andrej Aranicki (viši konzervator-restaurator)
Dr.sc. Stjepko Fazinić (dipl.ing. fiz.)
Dr.sc. Domagoj Šatović (dipl.kem.inž.)