

# Identifikacija i molekularno mapiranje modernih slikarskih materijala pomoću MeV SIMS metode s primjenom u forenzici

---

Plavčić, Dora

Master's thesis / Diplomski rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:726847>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-18**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

SMJER: PROFESOR FIZIKE I KEMIJE

**Dora Plavčić**

Diplomski rad

**Identifikacija i molekularno mapiranje  
modernih slikarskih materijala pomoću  
MeV SIMS metode s primjenom u  
forenzici**

Voditelj diplomskog rada: dr.sc. Ivančica Bogdanović Radović

Ocjena diplomskog rada: \_\_\_\_\_

Povjerenstvo: 1. \_\_\_\_\_

2. \_\_\_\_\_

3. \_\_\_\_\_

4. \_\_\_\_\_

Datum polaganja: \_\_\_\_\_

Zagreb, 2018.

## **Zahvale**

Zahvaljujem se mentorici dr.sc. Ivančici Bogdanović na strpljenju, savjetima i općenito svojoj pomoći koju mi je pružila tokom izrade ovog rada.

Zahvaljujem se magistri Mirti Pavić što nam je ustupila uzorke potrebne za izradu ovog rada.

Veliko hvala mojoj obitelji i prijateljima što su mi bili podrška tokom cijelog studija.

*"When you make the finding yourself-even if you're the last person on Earth to see the light- you'll never forget it."*

*Carl Sagan*

## Sadržaj

Sažetak.....	i
Abstract.....	ii
1. Uvod .....	1
2. Klasifikacija pigmenata i veziva.....	3
2.1 Sintetski organski pigmenti .....	3
2.2 Klasifikacija sintetskih organskih pigmenata.....	3
2.2.1 Azo pigmenti .....	3
2.2.2 Ftalocijanini.....	4
2.2.3 Kinakridoni.....	5
2.2.4 Dioksopirolopiroli .....	5
2.3 Veziva .....	6
2.3.1 Akrili.....	6
2.3.2 Alkidi .....	6
2.3.3 PVAc veziva .....	6
3. Metode sekundarne masene spektrometrije pomoću iona.....	7
3.1 KeV SIMS .....	7
3.2 TOF maseni spektrometar.....	9
3.3 MeV SIMS.....	11
4. Eksperimentalni postav .....	13
4.1 Sustav za ubrzanje iona .....	13
4.2 Ionski izvor sa rasprašivanjem ( sputtering).....	13
4.3 Duoplazmatron ionski izvor .....	14
4.4 6.0 MV HV Van de Graaff ubrzivač.....	14
4.5 1.0 MV Tandetron ubrzivač.....	14
4.6 Eksperimentalna komora .....	15
4.7 Sistem za pulsiranje primarnih teških iona.....	16
4.8 Multi Stop TDC sustav za prikupljanje podataka.....	16
4.9 Parametri prilikom snimanja čistih pigmenata i uzoraka boja .....	16
4.10 Priprema meta.....	17
5. Ostale metode korištene za analizu uzoraka.....	18
5.1 Česticama inducirana emisija X- zračenja ( eng. Particle induced X-Ray Emission-PIXE).....	18
5.2 Spektroskopske metode .....	19
5.2.1 Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom ( eng. Fourier	

transform infrared spectroscopy FTIR)	20
5.2.1.1 Priprema uzoraka	21
5.2.1.2 Identifikacija uzorka	22
5.2.1.3 Nedostaci FTIR tehnike prilikom identifikacije boja	24
5.2.2 Raman	24
5.2.2.1 Ramanovo raspršenje	25
5.2.2.2 Analiza spektara	27
6. Rezultati analize čistih pigmenata snimljenih MeV SIMS metodom	28
PG7	30
PR112	32
PR170	34
PR254	36
PR255	38
PR264	40
PO73	42
	44
PV19	44
PY3	46
PY74	48
PB15:1	50
7. Rezultati analize uzoraka boja sa radova hrvatskih umjetnika	52
7.1 Vjenceslav Richter	52
7.2 Julije Knifer	54
7.3 Uzorci boja sa rada Vjenceslava Richtera	56
7.3.1 Uzorak žute boje	56
7.3.2 Uzorak zelene boje	58
7.3.3 Uzorak ljubičaste boje	61
7.4 Uzorci boja Julija Knifera	64
7.4.1 Uzorak plave boje	64
7.4.2 Uzorak crne boje	67
8. Zaključak	70
9. Metodički dio	72
9.1 Povijesni pregled	72
9.2 Radioaktivni raspad	73
9.3 Zakon radioaktivnog raspada	74
9.4 Vrijeme poluživota	75
9.5 Aktivnost uzorka	76

9. 6	Određivanje starosti uzorka pomoću koncentracije izotopa ugljika u organizmu....	77
9. 7	Nastava fizike .....	78
9. 8	Priprema nastavnog sata .....	79
10.	Prilozi .....	86
10.1	FTIR spektri veziva preuzeti iz baza podataka korišteni prilikom analize uzoraka boja .....	86
10.2	MeV SIMS spektri veziva korišteni prilikom analize uzoraka boja.....	87
11.	Literatura.....	88

## Sažetak

Spektrometrija sekundarnih molekularnih iona pomoću iona MeVskih energija (MeV SIMS) u kombinaciji sa teškoionskom mikroprobom metoda je koja se koristi za identifikaciju i 2D mapiranje molekularnog sustava u različitim uzorcima s mikronskom prostornom rezolucijom.

U ovom radu istražio bi se potencijal metode za identifikaciju i molekularno mapiranje slikarskih materijala jednog od suvremenih umjetnika čija se djela nalaze u zbirci Muzeja suvremene umjetnosti u Zagrebu, a u cilju dobivanja baze podataka korištenih modernih slikarskih materijala vezanih uz njegov rad.

Postojanje takvih baza važno je kako zbog restauracije samih umjetnina koja se nalaze u zbirci muzeja tako i zbog potencijala da se takva baza, a i MeV SIMS kao metoda koriste u forenzici za otkrivanje krivotvorenih umjetničkih djela.

# **Identification and molecular imaging of modern paint materials using MeV SIMS for forensic purpose**

## **Abstract**

Spectrometry of secondary molecular ions through MeV energy ions (MeV SIMS) in combination with heavy ion microprobe is a method used for identification and 2D mapping of molecular system in different patterns with micron spacious resolution.

This paper is devoted to research of identification method's potential and molecular mapping of one of contemporary artist's painting materials whose works of art are a part of the Zagreb Museum of contemporary art's collection, with creating a database of modern painting materials used and connected to his work as a purpose.

The existence of these databases is important not only for restoration of the paintings found in the museum collection, but also for the potential of such databases and MeV SIMS as a method being used in forensic operations and detecting counterfeit works of art.



## 1. Uvod

Tijekom dvadesetog stoljeća zbog razvoja kemijske industrije na tržištu se pojavljuju sintetski organski pigmenti i veziva koje umjetnici odmah počinju koristiti za izradu umjetničkih djela. Za razliku od slikarskih materijala koji su se koristili u prošlim stoljećima i koji su dobro proučeni, sintetski organski pigmenti i veziva tek se od nedavno počinju detaljno proučavati. Poznavanje sastava pojedine slikarske boje korištene prilikom izrade umjetničkog djela jako je važno iz dva razloga, prvi je restauracija samih umjetničkih djela, a drugi je primjena u forenzici za otkrivanje potencijalnih krivotvorina koje se mogu pojaviti na tržištu umjetnina. Za ispitivanje molekularnog sastava pojedinih sintetskih organskih pigmenta i veziva koriste se metode masene spektrometrije poput pirolitičko plinske kromatografije s masenom spektrometrijom (eng. Pyrolysis–gas chromatography–mass spectrometry Py-GC/MS), (direct temperature- resolved mass spectrometry DTMS), laserska desorpcija/ionizacija-masena spektrometrija (eng. Laser desorption/Ionization mass spectrometry LDI-MS) i vrijeme proleta - sekundarna ionska masena spektrometrija (eng. Time of flight – secondary ion mass spectrometry- ToF-SIMS) koje koriste primarne ione energije reda veličine keV. Navedene metode zahtijevaju ili kemijsku preparaciju uzorka prije samog mjerenja (dolazi do oštećenja uzorka) ili potpuno paljenje uzorka (potpuni gubitak uzorka) kao u slučaju pirolize.

Za razliku od gore navedenih metoda masene spektrometrije MeV Sekundarna ionska masena spektrometrija (eng. MeV secondary ion mass spectrometry SIMS) metoda, koja se je u nekoliko svjetskih laboratorija počela tek od nedavno koristiti, ne zahtijeva nikakvu posebnu pripremu uzorka pa je samim tim manje invazivna te se isti uzorak može nakon analize koristiti i za druge metode.

Kako se spomenuta metoda koristi tek unazad desetak godina, ne postoji baze podataka masenih spektara čistih pigmenta koje se mogu pronaći u literaturi. Baze podataka masenih spektara su važne radi usporedbe sa mjerenim spektrima nepoznatih uzoraka. Prilikom izrade ovog diplomskog rada MeV SIMS metoda je korištena da bi se po prvi put izmjerili maseni spektri čistih pigmenta nekoliko različitih boja (plava, žuta, crvena, zelena, narančasta i ljubičasta) radi izgradnje baze masenih spektara čistih sintetskih organskih pigmenta.

Također da bi se metoda primjenila u praksi uzeti su uzorci boja s dva umjetnička djela koja se nalaze u fundusu Muzeja modernih umjetnosti u Zagrebu, Vjenceslava Richtera i Julija Knifera. MeV SIMS mjerenja napravljena su u Laboratoriju za interakcije ionskih snopova na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu. Također su napravljena dodatna mjerenja boja pomoću tri metode: česticama inducirane emisije X- zračenja ( eng. Particle induced X-Ray Emission-PIXE), infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom ( eng. Fourier transform infrared spectroscopy FTIR ) i Raman spektroskopija.

PIXE mjerenja su napravljena u Laboratoriju za interakciju ionskih snopova na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu. FTIR mjerenja su napravljena na Hrvatskom restauratorskom zavodu u Zagrebu dok su Raman mjerenja napravljena na Institutu za fiziku u Zagrebu.

## 2. Klasifikacija pigmenata i veziva

### 2.1 Sintetski organski pigmenti

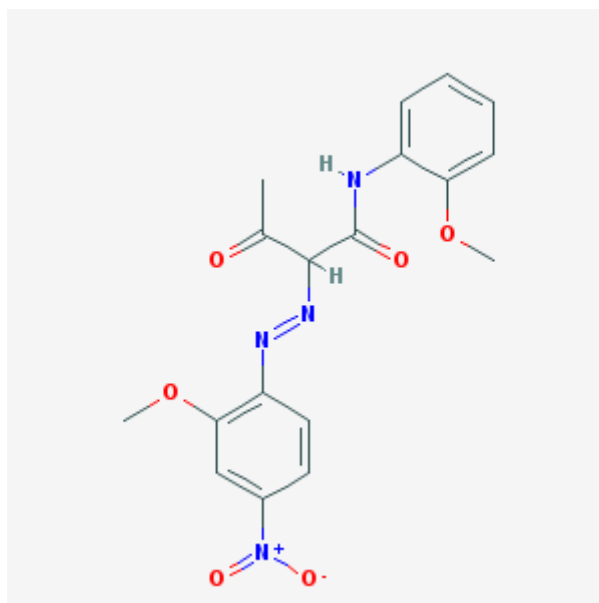
Organski pigmenti u svojem sastavu sadrže složene ugljikove spojeve. Sintetski organski pigmenti (u daljnjem tekstu SOP) su također složeni ugljikovi spojevi koji se dobivaju umjetno tj. proizvode se u laboratoriju. Proizvodnja prvih sintetskih organskih pigmenata započinje još u 19. stoljeću, ali njihova šira primjena kreće sredinom 20. stoljeća ; točnije od 1935. godine kada je izumljena ftalocijaninska plava. Većina SOP-a ima dobro poznatu strukturu i standardiziranu nomenklaturu te im se pridjeljuje indeks boje; oznaka ( eng.C.I. ; colour index) koju dodjeljuje Društvo bojitelja i kolorista ( eng. Society of Dyers and Colourist) i radi se o međunarodno prihvaćenom nazivlju. Svakom pigmentu se pridjeljuje C.I. ime i C.I. konstitucijski broj pa tako npr. PG7 označava da se radi o zelenom pigmentu (eng. pigment green) broj 7. Danas postoji veliki broj različitih proizvođača te se isti pigmenti često prodaju pod različitim komercijalnim imenima, npr PG7 zeleni pigment 7 također ima nazive ftalo zelena, viridian zelena, bakar ftalocijanin zelena, C.I. pigment green 7 itd. [1]

### 2.2 Klasifikacija sintetskih organskih pigmenata

Pigmenti se grupiraju prema kemijskoj građi ili prema kolorističkim svojstvima. Striktno odvajanje tih dviju klasifikacija nije nadasve praktično zbog toga što se one u mnogo čemu preklapaju, ali zbog specifičnosti ovog rada napravljena je klasifikacija prema kemijskoj građi.

#### 2.2.1 Azo pigmenti

Azo pigmenti proizvode se u mnogo različitih boja od kojih su najzastupljenije crvena, narančasta i žuta. Zajedničko svojstvo azo pigmenata je to da svi u svojoj kemijskoj strukturi sadrže barem jednu "azo" skupinu kod koje se preko dva atoma dušika (- N = N -) vežu zasebno dvije kemijske jedinice, a to su aromatski amin i vezna komponenta. Ukoliko azo pigment sadrži jednu azo skupinu tada se naziva monoazo, a ako sadrži dvije azo skupine naziva se disazo. Na **Slici 2. 1** prikazana je kemijska struktura azo pigmenta; točnije PY74 koja je korištena prilikom izrade baze podatka u ovom radu. [ 2]

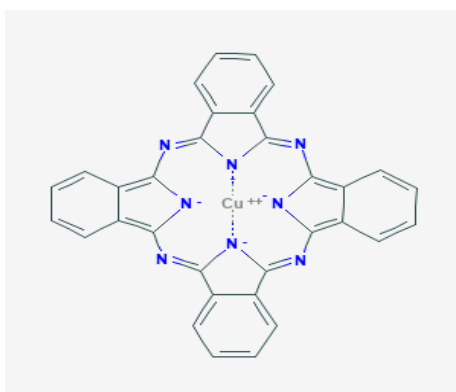


**Slika 2.1** Kemijska struktura azo pigmenta PY74.

Preuzeto iz [ 3].

### 2. 2 .2 Ftalocijanini

Ftalocijanini su pigmenti zelene i plave. Struktura svih ftalocijanina se bazira na bakrovom(II) kompleksu tj. prstenaste su strukture (porfirin). Plava boja ftalocijanina se može prevesti u različite nijanse plave pa sve do žućkasto zelene supstitucijom atoma klora i/ili broma na jedan od četiri vanjska benzenska prstena. Što se više atoma klora zamijeni atomima broma boja postaje žuća. Najžuća zelena ( PG 36) dobiva se uporabom smjese klora i broma. Na **Slici 2. 2** prikazana je struktura ftalocijanin pigmenta PB15 koji je, također, korišten u ovom radu.[4]

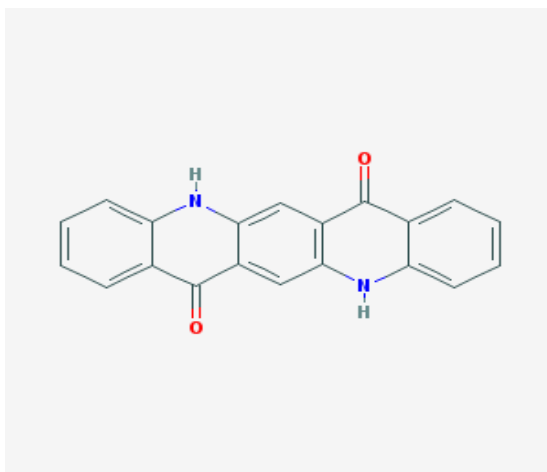


**Slika 2. 2** Kemijska struktura ftalocijanin pigmenta PB15.

Preuzeto iz [ 3].

### 2. 2. 3 Kinakridoni

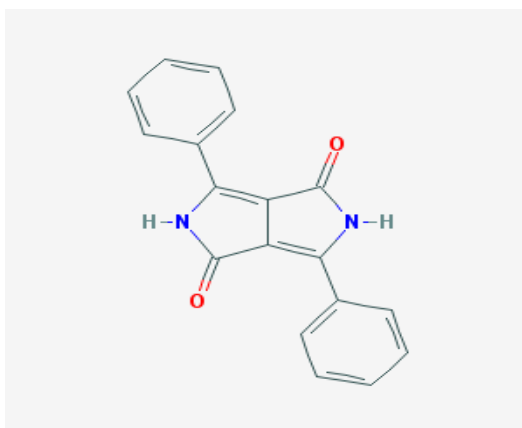
Kinakridoni su pigmenti u rasponu od crvenih pa sve do ljubičastih nijansa npr. PV 19. Svi imaju policklični strukturu koju čine nekoliko vodoravno spojenih heksagonalnih prstenova. Na **Slici 2. 3** prikazana je kemijska struktura PV19 koji je korišten u ovom radu, a pripada klasi kinakridonskih pigmenata.



**Slika 2. 3** Kemijska struktura kinakridonskog pigmenta PV19.  
Preuzeto iz [ 3].

### 2. 2. 4 Dioksipirolopiroli

Novije razvijeni pigmenti čiju osnovnu strukturu čine dva spojena peteročlana prstena te svaki od prstenova sadrži – NH skupinu. U tu skupinu pigmenata, najčešće, spadaju pigmenti crvene boje. Na **Slici 2. 4** prikazana je kemijska struktura PR255 koja spada i ovu klasu pigmenata, a korištena je prilikom izrade rada.



**Slika 2. 4** Kemijska struktura dioksipirolopiroli pigmenta PR255  
Preuzeto iz [ 3].

### **2. 3 Veziva**

Vezivo je glavni sastojak boja i to su polimeri koji tvore kontinuirani film na površini supstrata. Funkcija veziva je zaštita supstrata i komponenti unutar filma. Omogućuje homogeno raspršivanje smole, punila, pigmenata i snažno utječe na ključna svojstva kao što su sjaj, izdržljivost, fleksibilnost i žilavost. Sastoje se od osnovnih smola ili polimernih sustava, bilo sintetičkih ili prirodnih smola. Tipične vrste veziva uključuju poliestere, poliuretane, akrile, silikate, epokside, ulja, melaminske smole, ovisno o podlozi i potrebnoj učinkovitosti.

U modernom slikarstvu postoje tri vrste najvažnijih veziva, a to su : akrili, alkidi i polivinilni acetati (PVA).

#### **2. 3. 1 Akrili**

Veziva koja se najčešće koriste, a dolaze u dvije forme:

I. Akrilna otopina u kojoj je akrilni polimer otopljen u mineralnom špiritu ili terpeninu. Tako dobivena otopina sastoji se od poli homopolimera i naziva se n-butil metakrilat ( nMA).

II. Akrilna emulzija u kojoj je akrilni polimer disperziran u vodi uz dodatak aditiva ili površinsko-aktivne tvari. Emulzija se sastoji od akrinog kopolimera i to najčešće metil metakrilata ( MMA) u kombinaciji sa etil akrilatom( EA) ili n-butilakrilatom (nBA)

#### **2. 3. 2 Alkidi**

Alkidi su poliesteri koji su modificirani dodatkom masne kiseline ili drugih komponenti. Alkidna veziva proizvode se iz tri komponente: polihidroksidnog alkohola, karboksilne kiseline i dodatka masne kiseline koja, najčešće, potječe iz ulja. Glicerol i/ili pentaeritrol su najčešće korišteni polihidroksidni alkoholi, a umjesto karboksilnih kiselina koriste se i njezini derivati, poput ftalnog anhidrida dobivenog iz 1,2-benzendikarboksilne kiseline.[5]

#### **2. 3. 3 PVAc veziva**

Polivinil acetat jest bezbojno, netoksično vezivo dobiveno polimerizacijom vinil acetata te je jedno od najraširenijih veziva koja se disperziraju u vodi. Topljivi su u benzenu, metanolu, acetonu, ali netopljivi u terpentinu ili vodi. Na površini tvore čvrste filmove koji imaju dobru otpornost na vodu, mast i ulja. [6].

### 3. Metode sekundarne masene spektrometrije pomoću iona

Sekundarna ionska masena spektrometrija, u daljnjem tekstu SIMS je analitička metoda pogodna za elementu analizu ili dubinsko profiliranje. Metoda koristi ione ubrzane u ubrzivaču MeVskih energija pomoću kojih se s površine uzorka emitiraju sekundarni ioni. Primarni ioni MeVskih energija međudjeluju s materijalom uglavnom predajući energiju okolnim elektronima u materijalu (dominantan mehanizam je elektronska zaustavna moć "electronic stopping"), čime se emitiraju pozitivni i negativni ioni te neutralne čestice (molekule ili fragmenti). Molekule se odvajaju od materijala dominantno procesom desorpcije.

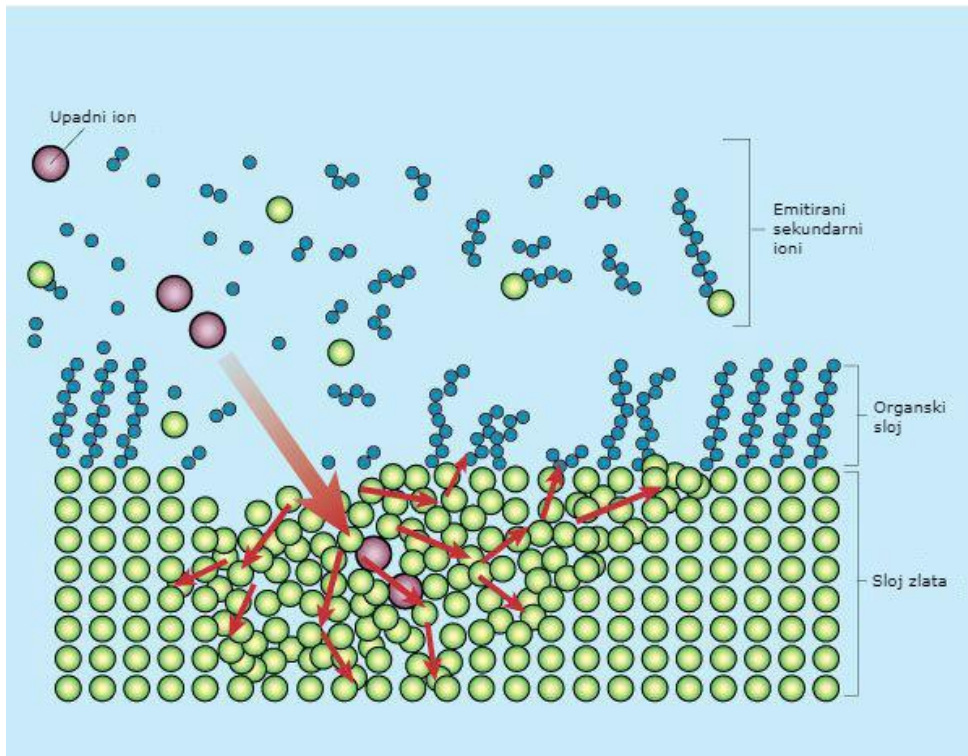
Glavna prednost korištenja iona ubrzanih u ubrzivaču MeVskih energija za induciranje desorpcije je ta da se ioni mogu fokusirati na mikrometarske dimenzije omogućujući tako 2D prostorno mapiranje molekula u uzorku. [7]

Desorpcija molekula sa površine organskih uzoraka pomoću teških iona pojavljuje se prije četrdesetak godina kada su Macfarlane i njegovi suradnici pomoću TOF masene spektrometrije proučavali efekte emisije iona s površine uzorka. Dolaze do pretpostavke da je desorpcija molekularnih iona posljedica nuklearnog zračenja. Iza uzorka postavljen je radionuklid  $^{252}\text{Cf}$  koji je svojim fisijskim fragmentima ozračio uzorak te je uočeno mnoštvo molekularnih iona dobivenih s površine uzorka. Smatralo se da su efekti desorpcije i ionizacije posljedica ionima inducirane plazme na površini te su takvu metodu nazvali PDMS (eng. *Plasma desorption mass spectrometry*). [8]

#### 3.1 KeV SIMS

KeV SIMS metoda koristi primarne ioni, najčešće ione  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Ga}^+$  čija je energija reda veličine keV (0.5-30 keV) i njome ozračuje površinu uzorka što rezultira rasprašenjem sekundarnih iona, sekundarnih elektrona te neutralnih vrsta sa površine uzorka. Stopa rasprašenja je između 0.5 i 5 nm/s i ona ovisi o intenzitetu upadne zrake, strukturi uzorka i kristalnoj orijentaciji. Dubina prodiranja je od 1-10 nm. [9]

Rasprašene forme dolaze u obliku ili atomskih ili molekularnih vrsta i njihove energije su od 0.5-30 keV. Između primarnih keVskih iona i materijala uzorka dominantna je interakcija preko nuklearne zaustavne moći, čime dolazi do pucanja cijelih molekula te emisije fragmenata. Na **Slici 3. 1** shematski je prikazan mehanizam takve emisije.



**Slika 3. 1** Shematski prikaz SIMS mehanizma. Preuzeto i prilagođeno prema[10].

Postoje dvije vrste SIMS-a tj. dva načina uslijed kojih dolazi do rasprašenja, a to su: statički i dinamički i pritom se ne misli na brzinu rasprašenja već na ukupnu dozu primarnih iona po jedinici površine uzorka. Granicu između statičkog i dinamičkog moda čini doza primarnih iona od  $10^{13}$  iona/cm<sup>2</sup>. Iznad te granice je dinamički mod, a ispod je statički mod.[11]

Statički mod je pogodan za površinsku analizu uzorka i dubina prodiranja odgovara debljini površinskog sloja uzorka. Primarna ionska zraka se ili defokusira ili skenira po uzorku kako bi se analiziralo veće područje. Izlazni podaci ovog moda su maseni spektri koji daljnjom analizom daju informacije o molekulama i elementima prisutnim na površini uzorka. Zbog dubine prodiranja statički SIMS manje oštećuje uzorak. Dinamički mod predstavlja kontinuirano bombardiranje uzorka što omogućuje dubinsko profiliranje sekundarnih molekularnih iona, a postiže se povećanjem doze primarnih iona što za posljedice ima dublje prodiranje i eroziju površine uzorka.

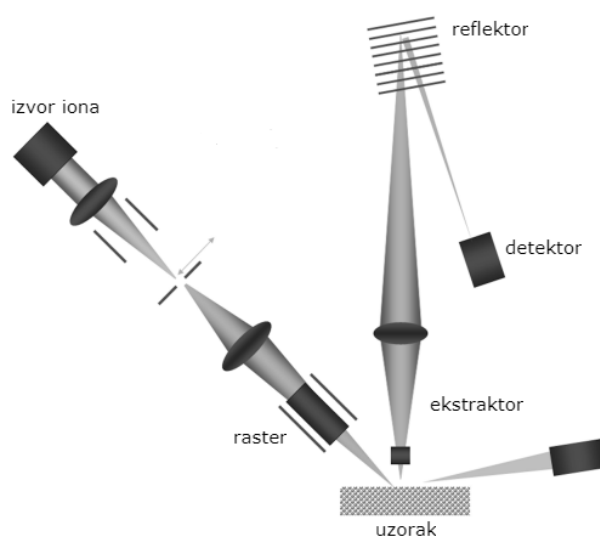
Svi SIMS instrumenti dijele neke osnovne značajke što se instrumentacije tiče, a to su: izvor primarnih iona, kolona za ubrzanje i usmjeravanje primarnih iona, komora za uzorke, maseni spektrometar i detektor. [12]

Tehnike masene spektrometrije daju informacije o masa-naboj omjeru (eng. *Mass-to-charge ratio*), u daljnjem tekstu  $m/z$ , nabijenih čestica oslobođenih s površine



uzorka. Odabir spektrometra ovisi o više parametara poput masene rezolucije, korisnog raspona masa i prijenosa sekundarnih iona.

Za SIMS se, trenutno, koriste tri vrste masenih spektrometara: kvadropol, magnetski sektor i TOF ( *eng. Time of flight*). Magnetski sektor koristi elektrostatski i magnetski analizator kako bi razdvojio sekundarne ione po njihovu  $m/z$  omjeru. Kvadropolni spektrometar razdvaja mase pomoću električnog polja koje im omogućuje da prođu dalje do detektora. Nedostatak mu je loša masena rezolucija zbog nedovoljne osjetljivosti stoga su TOF spektrometri najviše korišteni prilikom površinske analize u statičkom SIMS-u. Na **Slici 3. 2** shematski je prikazan postav SIMS uređaja.

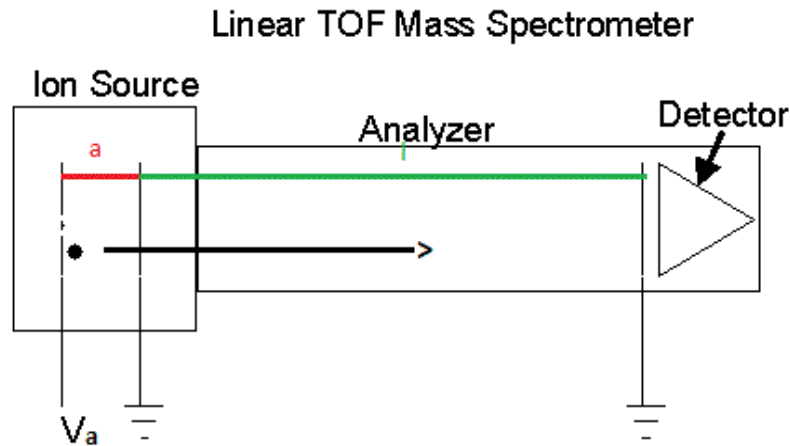


**Slika 3. 2** Shematski prikaz SIMS uređaja. Preuzeto i prilagođeno prema [ 12].

TOF spektrometar će biti detaljnije opisan u daljnjem tekstu jer je on korišten prilikom MeV SIMS mjerenja u ovom radu.

### **3. 2 TOF maseni spektrometar**

Sekundarni ioni su detektirani pomoću TOF masenog spektrometra zbog njegove lake instrumentacije i mogućnosti da detektira sve ione u jednom trenutku čak i u visokom masenom području.



**Slika 3.3** Shematski prikaz linearnog TOF masenog spektrometra

Unutar TOF masenog spektrometra ioni su ubrzani kroz područje gdje postoji električno polje do područja gdje polja nema i u njemu se nalazi detektor. Ioni manjih masa imaju veće brzine u odnosu na teške ione i na detektor dolaze puno brže. Vrijeme proleta iona  $t$  može se izraziti kao:

$$t = t_a + t_f \quad 3.3.1$$

gdje  $t_a$  predstavlja vrijeme proleta iona u području gdje su ubrzani tj. u području gdje postoji prisustvo električnog polja, a  $t_f$  predstavlja vrijeme proleta iona u području gdje nema električnog polja. Brzina iona  $v$  sa masom  $m$  i energijom  $E$  dana je jednačbom

$$v = \sqrt{\frac{2E}{m}} \quad 3.3.2$$

Vrijeme proleta kroz područje gdje nema polja dano je jednačbom:

$$t_f = \frac{l}{v} = \frac{1}{\sqrt{2Va}} \sqrt{\frac{m}{q}} \quad 3.3.3$$

gdje je  $l$  duljina područja gdje nema prisustva električnog polja,  $Va$  predstavlja električni potencijal u području gdje se ion ubrzava, a  $q$  predstavlja naboj iona. Prema tome vrijeme proleta u području gdje postoji polje i ioni su ubrzani dano je jednačbom:

$$t_a = a \sqrt{\frac{2m}{qVa}} \quad 3.3.4$$

gdje  $a$  predstavlja duljinu područja gdje su ioni ubrzani uslijed prisustva električnog polja. Prema tome ukupno vrijeme proleta možemo definirati kao:

$$t = t_a + t_f = \sqrt{\frac{2m}{q}} \left( \frac{a}{\sqrt{Va}} + \frac{l}{2\sqrt{Va}} \right) \quad 3.3.5$$

Jednadžbu **3.1.5** možemo zapisati i u obliku:

$$m = Ct^2 \quad 3.3.6$$

gdje  $C$  predstavlja konstantu proporcionalnosti. Deriviranjem tog izraza po vremenu dobijamo :

$$\frac{dm}{dt} = 2Ct \quad 3.3.7$$

Za točno određeni vremenski interval jednadžba **3.1.7** se može zapisati u obliku:

$$\Delta m = 2Ct\Delta t \quad 3.3.8$$

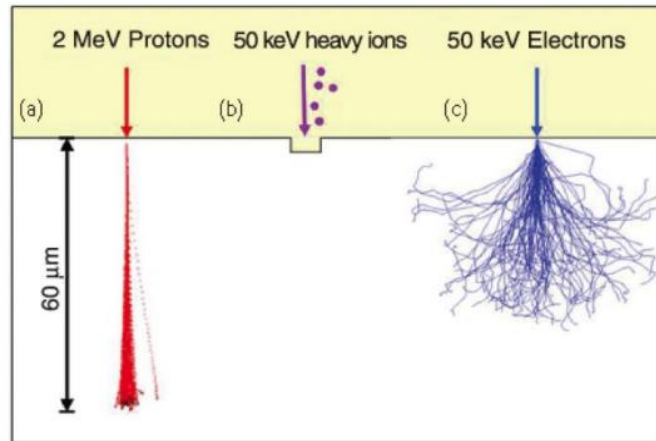
te iz toga proizlazi:

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t} \quad 3.3.9$$

Omjer  $m/\Delta m$  definiran je kao masena razlučivost gdje je  $\Delta m$  određen ukupnom širinom vrha na pola maksimalne vrijednosti ( FWHM-Full Width At Half Maximum). Jednadžba **3.3.9** predstavlja poveznicu razlučivosti mase i vremena; bolja masena razlučivost se postiže ukoliko se produlji vrijeme proleta. Na distribuciju vremena proleta može se utjecati faktorima poput: početne energijske distribucije sekundarnih iona i širinom pulsa primarne ionske zrake. [ 8]

### 3.3 MeV SIMS

MeV SIMS metoda počela se koristiti prije desetak godina te je danas u primjeni u šest svjetskih laboratorija koji imaju elektrostatske ubrzivače, od kojih je jedan na institutu Ruđer Bošković u Zagrebu. Prilikom rada MeV SIMS metodom ioni energije reda veličine MeV ( megaelektronvolt) se usmjeravaju na uzorak. Upadni ioni preko elektroničke zaustavne moći predaju svoju energiju materijalu i pri tome dolazi do desorpcije molekula sa površine uzorka, a one mogu biti čitave ili fragmentirane. Interakcije primarnih iona i uzorka kod keV SIMS metode su nuklearna zaustavna moć ( kaskada sudara) dok su kod MeV SIMS-a interakcije elektronske prirode što rezultira manjom fragmentacijom sekundarnih iona pa je sama metoda manje invazivna. Na **Slici 3.4** shematski je prikazana razlika u načinu depozicije energije i dubini prodiranja u MeV SIMS i keV SIMS metodi.



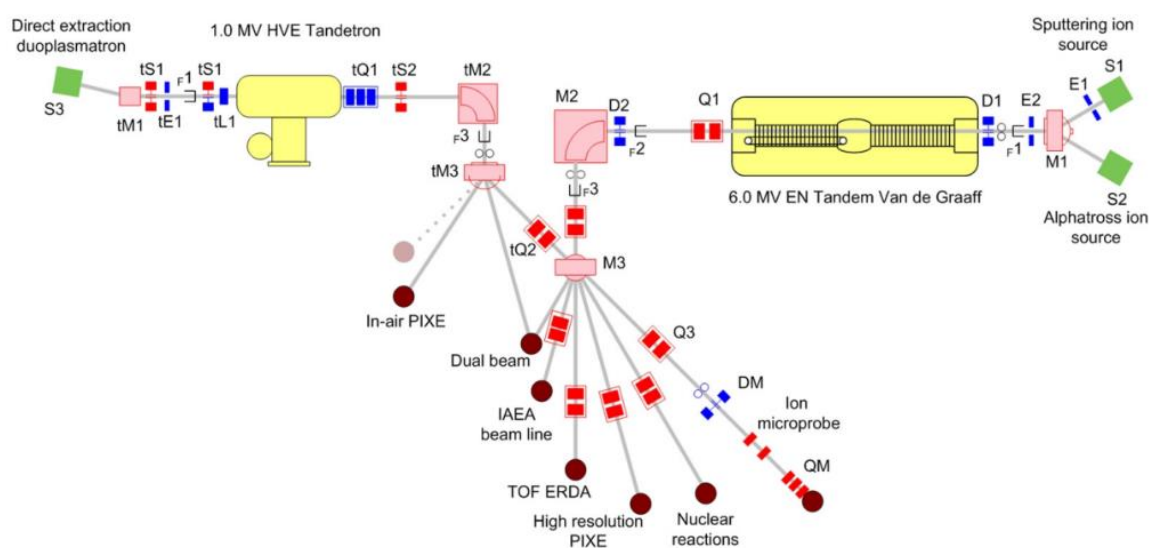
**Slika 3. 4** Depozicija i dubina prodiranja energije u MeV SIMS i keV SIMS metodi. Preuzeto iz [13]

Tehnika ima velike prednosti poput dobre masene razlučivosti te, detekcije  $m/z$  u rangu od 1-2000 Da. Potrebna je mala količina uzorka, a za većinu uzoraka nije potrebna nikakva kemijska priprema, te se isti uzorak može koristiti za više snimanja jer ne dolazi do njegova uništavanja prilikom snimanja.

## 4. Eksperimentalni postav

### 4.1 Sustav za ubrzanje iona

Brzi ioni potrebni u ovome radu dobiveni su pomoću ubrzivača na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu. Laboratorij za interakcije ionskih snopova opremljen je s dva elektrostatska ubrzivača: 6.0 MV Tandem Van de Graaff i 1.0 MV HVE Tandetron čiji se shematski prikaz nalazi na **Slici 4. 1**. Shematski prikaz ubrzivačkog sustava Laboratorija za interakciju ionskih snopova



**Slika 4. 1** Shematski prikaz ubrzivačkog sustava Laboratorija za interakciju ionskih snopova na Institutu Ruđer Bošković. Preuzeto iz [14].

Sustav za ubrzanje sastoji se od sljedećih dijelova: izvora negativnih iona, sustava za ubrzanje, sustava za vođenje i fokusiranje snopa i eksperimentalne komore koja služi za mjerenja i prikupljanje podataka.

### 4.2 Ionski izvor sa rasprašivanjem (sputtering)

Rasprašivački ionski izvor („sputtering ion source“) proizvodi negativne ione. Unutar ionskog izvora pare silicija se ioniziraju na ionizatoru te se privlače pomoću visokog potencijala na ubrzivačkom terminalu gdje propuštanjem kroz smjesu plina prelaze u pozitivan ionski oblik.

#### **4. 3 Duoplazmatron ionski izvor**

Ionski izvor sadrži vakuumsku komoru u koju se pod niskim tlakom uvodi plin kojeg je potrebno ionizirati. Plin se ionizira tako što dolazi u kontakt s elektronima emitiranim s vruće katode pri čemu nastaje plazma. Uski snop plazme postiže se pomoću aksijalnog magnetskog polja uspostavljenog između elektrode i anode. Negativni ioni nalaze se na rubovima plazme stoga je elektroda za izvlačenje negativnih iona postavljena van osi. Energija izlaznih iona određena je pomoću napona na elektrodi za izvlačenje i njezina prosječna vrijednost iznosi 15 kV.

#### **4. 4 6.0 MV HV Van de Graaff ubrzivač**

6.0 MV HV Van de Graaff ubrzivač je elektrostatski tandem ubrzivač koji ione ubrzava pomoću električnog polja uspostavljenog Van de Graaff generatorom čiji maksimalni napon na terminalu iznosi 6 MV. Ubrzavanje iona odvija se u tri koraka pri čemu se razvijeni napon na terminalu može iskoristiti dva puta za ubrzanje iona. Prvi korak podrazumijeva ubrzanje negativnih iona pomoću pozitivnog napona na terminalu nakon čega ioni ulaze u "kanal za izmjenu naboja eng. stripper". U drugom koraku se u "stripper" pušta rijedak plin čiji sastav čini smjesa ugljikova(IV) oksida i dušika. U ovoj fazi se ioni sudaraju s atomima plina pri čemu negativni ioni gube elektrone i prelaze u pozitivno nabijene ione. U posljednjem koraku pozitivni ioni se još jednom ubrzavaju pomoću visokog napona na terminalu prema potencijalu zemlje na visokoenergijskom izlazu ubrzivača. Snop iona koji napušta ubrzivač se pomoću magnetskih kvadrupolnih leća fokusira prema analizatorskom magnetu u kojem se snop zakreće za 90° stupnjeva. Analizatorski magnet također služi za definiciju energije iona tj. služi kao filter za ione određene mase, energije i nabojnog stanja. Pomoću dipolnih magneta snop se usmjerava u određenu eksperimentalnu liniju. [15]

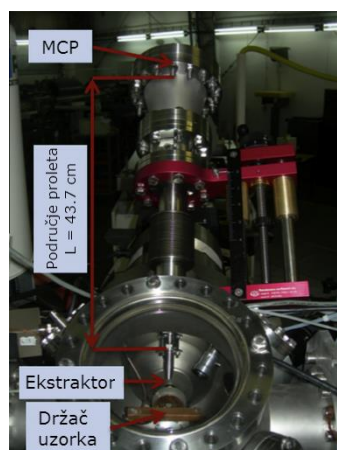
#### **4. 5 1.0 MV Tandetron ubrzivač**

1.0 MV Tandetron ubrzivač je tandem ubrzivač koji pomoću statičkog električnog polja ubrzava ione. Visoki napon se dobiva pomoću kaskadnog generatora visokog napona koji za napajanje koristi visokofrekventno RF polje. Visokonaponski terminal se izolira pomoću plina SF<sub>6</sub>.

Napon na terminalu ovog ubrzivača je niži od napona na Van de Graaff ubrzivaču te se zbog toga on, najčešće, koristi za ubrzavanje iona nižih energija koji se koriste za implantaciju i modifikaciju površinskih, tankih slojeva materijala. Kao izvor iona koristi se duoplazmatron.

#### 4. 6 Eksperimentalna komora

Linearni TOF SIMS postav za MeV SIMS uporabu postavljen je na komoru pod kutem od  $45^\circ$  u odnosu na snop primarnih iona ( *Slika 4. 2* ). Prinos sekundarnih molekularnih iona jako je ovisan o kutu te je prije svakog mjerenja potrebno optimizirati kut. TOF SIMS detektor je pomičan kako bi se omogućilo lakše pozicioniranje vrha ekstraktora u odnosu na uzorak. Uzorak se stavlja u komoru i to na izolirani držač kako bi se omogućila primjena +/- 6kV visokog napona na sam uzorak. Mjerenja se provode u visokom vakuumu od  $10^{-6}$  do  $10^{-7}$  mbar. Nakon što se primarni teški ion usmjeri na uzorak dolazi do desorpcije sekundarnih molekularnih iona s površine uzorka te njihovog ubrzanja pomoću razlike potencijala koja je uspostavljena između površine uzorka i uzemljenog ekstraktora. Put proleta sekundarnih iona u području između uzorka i vrha ekstraktora tj. u području gdje postoji električno polje i gdje su ioni su ubrzani iznosi  $x_{a1} = 10 \text{ mm}$  . U području između vrha ekstraktora i MCP detektora( eng. Micro channel plate) tj. u području gdje nema prisustva polja put proleta iznosi  $x_f = 437 \text{ mm}$  . Između rešetke i površine MCP detektora ,također, postoji prisustvo električnog polja uslijed kojeg su ioni ubrzani te put proleta u tom području iznosi  $x_{a2} = 6.5 \text{ mm}$  . Naponi koji se koriste za detekciju pozitivnih sekundarnih molekularnih iona na području  $x_{a1}$  i  $x_{a2}$  su  $V_{a1} = 3 \text{ kV}$  i  $V_{a2} = 2.2 \text{ kV}$  . [16]



**Slika 4. 2** Komora za mikroprobu sa montiranim linearnim TOF spektrometrom za MeV SIMS. Preuzeto i prilagođeno prema [ 16].

Vrijeme proleta mjeri se od trenutka kad puls teških iona iz ubrzivača počne ( pulsevi su široki nekoliko nanosekundi, a razlika između njih je 100 mikrosekundi) pa do detekcije svih molekula MCP detektoru.

#### **4.7 Sistem za pulsiranje primarnih teških iona**

Sastoji se od dva para bakrenih ploča koje služe za otklon u vertikalnom i horizontalnom smjeru. Svaka ploča ima duljinu 120 mm, širinu 10 mm i razmaknute su za 6mm. Kontrola napona obavlja se pomoću namjenske elektronike koja se zasniva na MOFSET Push-Pull switchu. Puls iona se dobiva prolaskom iona preko dimenzija 200  $\mu\text{m}$  x 1mm koji je pozicioniran ispred kvadropola. Trajanje pulsa je najčešće oko 2 ns, a interval između dva pulsa je 100  $\mu\text{s}$ .

#### **4.8 Multi Stop TDC sustav za prikupljanje podataka**

Sustav za očitavanje Multi stop TDC sistema za prikupljanje podatka sastoji se od predpojačala koje je spojeno ili na dva CFDs ( eng. constant fraction discriminator) ili na jedan CFD ( za pozitivan mod) i na dva brza pojačala. Signali sa CFD-a se šalju na FPGA ploču u obliku digitalnih signala. Koristi se softver koji omogućuje povezivanje multi stop TDC sistema za prikupljanje podataka sa sistemom za skretanje ionske zrake. TDC spektri prikupljeni sa FPGA-a karticom se prikazuju pomoću programskog sučelja za prikupljanje podataka SPECTOR. [ 17]

#### **4.9 Parametri prilikom snimanja čistih pigmenata i uzoraka boja**

Za MeV SIMS mjerenja korišteni su ioni  $\text{Si}^{4+}$  energije 5 MeV ( 5 megaelektronvolta). Struja je namještena tako da je broj teških iona koji dolaze na uzorak bio manji od 1000 iona/s. Područje na uzorku na koje padaju ioni fokusirano je na 10x10  $\mu\text{m}^2$  te zraka skenira područje uzorka veličine 100x100  $\mu\text{m}^2$ .

Vakuum u komori je bio između, već spomenutih,  $10^{-6}$  i  $10^{-7}$  mbara, a sekundarni ioni su usmjereni prema TOF-u pomoću napona jačine +5 kV. Uzorci su snimani u pozitivnom modu koji je kalibriran na 100  $\mu\text{s}$  između dva pulsa. Svi podaci su prikupljeni pomoću programskog sučelja SPECTOR.



#### **4. 10 Priprema meta**

Priprema uzoraka za snimanje nije jako zahtjevna. Restauratori MSU-a su skinuli uzorke boja s radova i bitno je naglasiti da uzorci za snimanje ne moraju površinom biti veliki. Obzirom da metoda nije invazivna, isti se mogu po potrebi koristiti za veći broj snimanja. Priprema meta za snimanje čistih pigmenata još je jednostavnija jer se koristio čisti pigment u prahu. Uzorci boja i pigmenata se utiskuju u čisti indij ( 99,9 % Alpha Aesar indium shot, tear drop). Prvo se indij lagano stisne pomoću čiste aluminijske pločice kako bi se napravila ravna površina na koju se onda stavljaju željeni uzorci i utiskuju se pomoću aluminijske Indij sa uzorkom se zatim pomoću ugljikove trake učvrsti na aluminijsku pločicu koja se, zatim, stavlja u držač u komoru. Prilikom izrade meta vrlo često se površine uzoraka kontaminiraju raznim tvarima koje dolaze od pribora s kojim se radi itd. Najpoznatiji "onečišćivač" je PDMS (polidimetilsiloksan) koji se nalazi u sastavu ljepila ugljikove trake te se prilikom izrade meta uzorci najčešće kontaminiraju upravo ovim spojem. Međutim njegovi vrhovi u spektru su nam dobro poznati te ukoliko uzorak i jest onečišćen PDMS-om njegovi karakteristični vrhovi bivaju jednostavno uočeni u spektru.



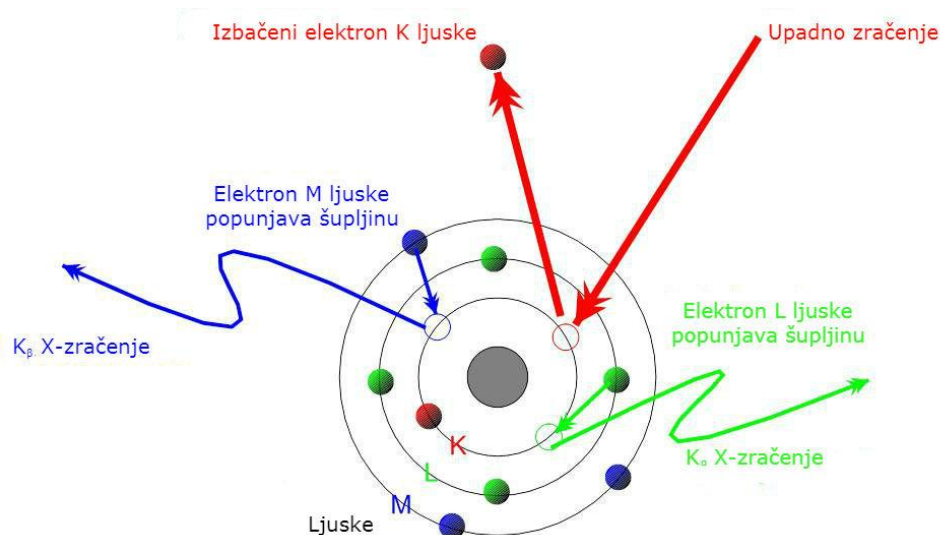
**Slika 4.3** Priprema meta praškastih uzoraka čistih pigmenata utisnutih u indij korištenih u ovom radu. Preuzeto iz [ 18].

## 5. Ostale metode korištene za analizu uzoraka

### 5.1 Česticama inducirana emisija X-zračenja (eng. Particle induced X-Ray Emission- PIXE)

PIXE je analitička metoda pomoću koje se analizira elementni sastav uzorka. Metoda se zasniva na principu izbacivanja elektrona iz unutarnjih ljuski atoma pomoću upadnih iona. Kao ioni, najčešće, se koriste protoni dobiveni pomoću ubrzivača. U atomu koji je u stabilnom stanju elektroni se nalaze na diskretnim energetskim razinama. Ioni koji dolaze na uzorak izbacuju elektrone iz unutarnjih K ili L ljuski te elektroni prelaze u viša stanja. Zbog zakona sačuvanja energije elektroni iz vanjskih ljusaka u vrlo kratkom vremenu popunjavaju šupljine u K ili L ljuskama koje su nastale izbacivanjem elektrona i pritom emitiraju foton čija energija odgovara razlici tih dviju energija. Energije emitiranih elektrona su u rasponu od 100 eV- 100 keV što odgovara energijskom spektru X-zračenja. [ 19]

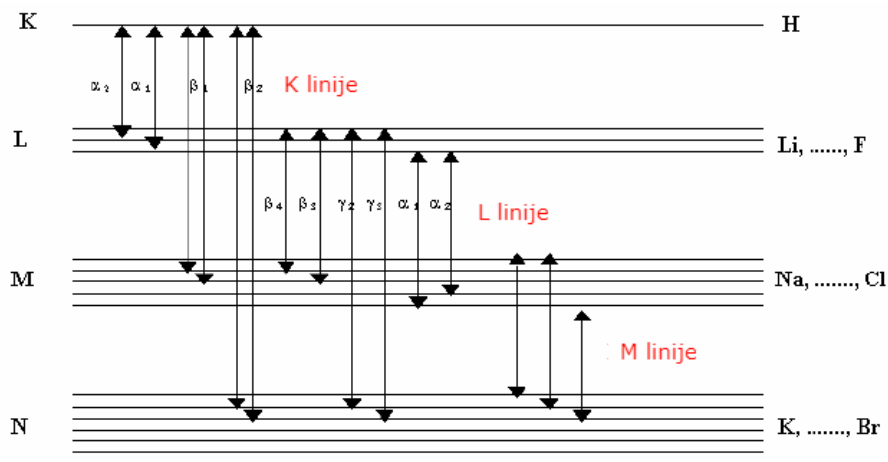
Na Slici 5. 1 shematski je prikazan mehanizam PIXE metode.



Slika 5. 1 Shematski prikaz mehanizma emisije X-zračenja. Preuzeto i prilagođeno prema [20].

Za detekciju X-zračenja koriste se poluvodički silicijski ili germanijski detektori. Detektor detektira X-zrake i njihove intenzitete uslijed emisije zbog razlike u energijama. Dobiveni signali prikazuju se u obliku energijskog spektra u kojem su prisutni vrhovi te svaki vrh odgovara određenom elementu prisutnome u uzorku. Prinos karakterističnog X-zračenja proporcionalan je koncentraciji određenog elemenata u uzorku. Analizom dobivenih vrhova može se napraviti kvantitativna analiza elementnog sastava uzorka, ali metoda može detektirati samo elemente čiji je atomski broj između 11 i 72 tj. elemente u rasponu od natrija do urana. Osjetljivost K i L linija najveća je u području atomskog broja

$20 < Z < 35$  tj.  $75 < Z < 85$ . Na **Slici 5. 2** prikazan je energijski dijagram različitih energijskih prijelaza koji odgovaraju energijama X-zraka koje mogu biti emitirane.



**Slika 5. 2** Energijski dijagram i mogući energijski prijelazi. Preuzeto i prilagođeno prema [ 21].

PIXE metoda se najviše koristi prilikom proučavanja atmosferskih aerosola. Zrak se filtrira pomoću raznih filtara te se prikupljaju frakcije zraka koje u sebi sadrže razne čestice. Kako su prikupljene frakcije male potrebno ih je analizirati "osjetljivom" metodom stoga se koristi PIXE tehnika. Tokom PIXE analize uzorak ostaje nepromijenjen tj. metoda nije destruktivna što omogućava korištenje uzorka za dodatne analize drugim metodama ukoliko je to potrebno. [ 22]

### 5. 2 Spektroskopske metode

Spektroskopija je znanost koja proučava interakciju elektromagnetskog zračenja i materije, a ta interakcija obuhvaća procese apsorpcije, emisije i raspršenja zračenja. Električno polje upadnog elektromagnetskog zračenja interagira sa elektronima prisutnim u vezi između atoma te se ta veza deformira. Polarizabilnost/električna polarizacija je mjera koja govori koliko se lako deformira elektronski oblak pod djelovanjem vanjskog električnog polja i ovisi o udaljenosti između dviju jezgri atoma čiji elektroni čine vezu. Usporedbom zračenja prije i nakon interakcije s uzorkom dobivaju se informacije o molekularnoj strukturi zato što određeni molekularni prijelazi odgovaraju određenom dijelu spektra i posljedica su molekularne strukture. Za interakcije sa zračenjem u infracrvenom području elektromagnetskog spektra odgovorne su vibracije molekula što je i slučaj kod Ramanova raspršenja. Ramanovi spektri često daju komplementarne informacije onima

dobivenim iz infracrvenih ( eng. Infrared-IR) spektara, stoga i IR i Raman spektroskopija pripadaju području vibracijske spektroskopije. [ 23]

Iako će neke vibracije biti aktivne u obje metode bitno je naglasiti da se ove dvije metode zasnivaju na različitim fizikalnim procesima i različitim izbornim pravilima. U IR spektroskopiji mjere se prijelazi između molekularnih vibracijskih razina i prijelazi su posljedica interakcije zračenja i materije koja uključuje procese apsorpcije i emisije. Ramanova spektroskopija se zasniva na fenomenu raspršenja. Ramanova metoda je bolja za detekciju simetričnih vibracija nepolarnih grupa dok je IR metoda bolja za detekciju asimetričnih vibracija polarnih grupa. Vibracijske energetske razine jedinstvene su za svaku molekulu stoga IR i Raman spektri daju "otisak prsta" određene molekule. [24] Obje metode će biti opisane detaljnije u daljnjem dijelu rada.

Za svako snimanje spektra potrebno je imati: izvor zračenja, uzorak, monokromator i detektor. Elektromagnetsko zračenje se iz izvora usmjerava na uzorak koji može apsorbirati, raspršiti, ili reflektirati svjetlo. Ukoliko uzorak emitira zračenje, izvor zračenja je sam uzorak. Zračenje sa uzorka se vodi prema monokromatoru, koji propušta samo jednu valnu duljinu prema detektoru. Kao monokromator se najčešće koristi optička rešetka. Detektor primljeno zračenje pretvara u signal koji se može zapisati kao spektar. [25]

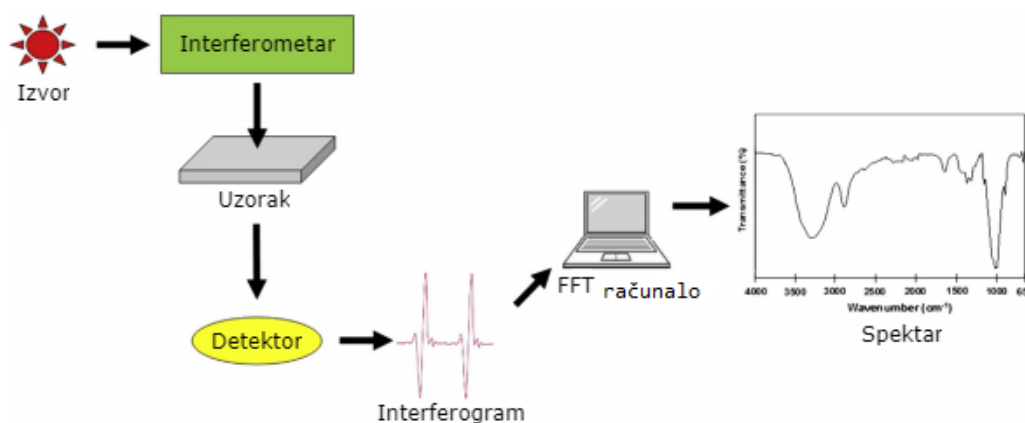
### **5. 2. 1 Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom ( eng. *Fourier transform infrared spectroscopy FTIR*)**

FTIR je analitička metoda kojom se, najčešće, identificiraju organske molekule. Pomoću FTIR tehnike određuje se IR spektar apsorpcije ili emisije krutine, plina ili tekućine te je pomoću dobivenih spektara moguće odrediti molekularni sastav tj. komponente kao i čitave strukture. Kada se uzorak ozrači IR zračenjem dolazi do apsorpcije tog zračenja te se molekule pobuđuju u viša vibracijska stanja. Valna duljina apsorbiranog zračenja je funkcija energetske razlike između nepobuđenog stanja i pobuđenog vibracijskog stanja. Sve valne duljine koje apsorbira uzorak su predodređene njegovom molekulskom strukturom.

Instrument pomoću kojeg se određuje apsorpcijski spektar zove se spektrometar, a pojavom Fourierovog transformacijskog spektrometra omogućena je puno brža analiza uzoraka. Izvor zračenja u spektrometru je užareno crno tijelo, napravljeno od silicijeva karbida, koje proizvodi zračenje u IR spektru. Zračenje potom prolazi kroz interferometar gdje se odvija spektralno kodiranje. Interferometar dijeli upadnu zraku IR zračenja u dvije zrake od kojih se jedna reflektira od statičnog zrcala, a druga od pomičnog i zbog toga reflektirane zrake nemaju istu optičku razliku hoda. Reflektirane zrake se potom ponovo

"zbroje" u jednu zraku koja zatim dolazi u odjeljak za uzorke (gdje uzorak apsorbira određene valne duljine koje su karakteristične za uzorak) te potom na detektor koji mjeri intenzitet prenesenog ili reflektiranog zračenja kao funkciju njegove valne duljine. Spektrometar koristi interferometar koji modulira valnu duljinu sa širokopojasnog IR izvora. Detektor mjeri intenzitet prenesenog ili reflektiranog zračenja kao funkciju njegove valne duljine. Signal koji dobiva detektor je interferogram koji se potom analizira pomoću računala korištenjem Furierove transformacije kako bi se podaci pretvorili u spektre. Signali koji se pojavljuju u spektrima odgovaraju frekvencijama vibracija veza u molekuli čiji spektar snimamo. [26]

Na **Slici 5. 3** shematski je prikazan postav spektrometra za FTIR analizu.



**Slika 5. 3** Shematski prikaz spektrometra za FTIR analizu.  
Preuzeto i prilagođeno prema [26].

### 5.2. 1.1 Priprema uzoraka

Ovisno o agregacijskom stanju uzorka razlikuje se i njegova priprema za snimanje FTIR tehnikom. Tekući uzorci snimaju se tehnikom tankog filma gdje se koriste pločice od soli, najčešće NaCl, CsI te se između pločica nanosi tekući uzorak koji onda čini film određene debljine. Debljina filma ovisi i o prirodi uzorka koji se snima. Kruti uzorci se također mogu snimati ovom tehnikom ukoliko se prevedu u otopinu odabirom odgovarajućeg otapala koje ne zasjenjuje signale uzorka. Plinoviti uzorci se snimaju u posebnim nosačima koji na krajevima sadrže pločice od natrijeva klorida. Uzorci boja i pigmenta korištenih prilikom FTIR analize u ovom radu spadaju u kategoriju krutih uzoraka. Kruti uzorci se snimaju tehnikom KBr pastile na način da se uzorak usitnjava u tarioniku sa kalijevim bromidom u omjeru 1:100. Dobiveni prah se potom pomoću visokog tlaka

komprimira u pastilu koja se potom stavlja u držač za snimanje krutih uzoraka. Ukoliko je pastila dobro pripremljena ne bi trebalo doći do preklapajućih vrpce u spektru s obzirom da je KBr transparentan do  $400\text{ cm}^{-1}$ . Na **Slici 5. 4** prikazan je kruti uzorak pripremljen tehnikom KBr pastile, a na **Slici 5. 5** držač za krute uzorke.



**Slika 5. 4** KBr pastila  
Preuzeto iz [ 27]



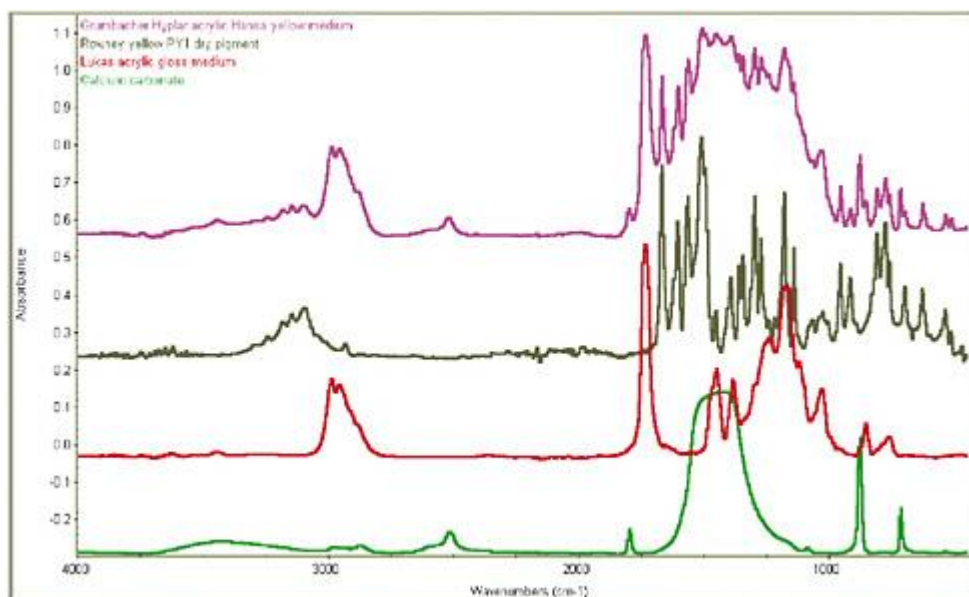
**Slika 5. 5** Držač za krute uzorke  
Preuzeto iz [ 28]

#### **5 .2 .1. 2 Identifikacija uzorka**

Kako bi se identificirao željeni uzorak nepoznati IR aporpcijski spektar se uspoređuje s već poznatim spektrima koji postoje u računalnoj bazi podataka ili uspoređivanjem s nekim spektrom dobivenim iz poznatog uzorka. Podudaranjem spektara određuju se polimeri ili konstituenti u uzorku. IR spektri dobiveni pomoću FTIR spektrometra pripadaju srednjem IR području točnije između  $4000\text{ cm}^{-1}$  i  $666\text{ cm}^{-1}$  te upravo energije prijelaza koje odgovaraju promjenama vibracija mnogih funkcionalnih skupina nalaze se upravo u ovom području. Vrpce u rasponu od  $4000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju jednostrukoj vezi, područje od  $2500\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ , a područje od  $2000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  trostrukoj vezi. Apsorpcijske vrpce u rasponu od  $4000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  obično odgovaraju funkcionalnim skupinama poput  $\text{-OH}$ ,  $\text{-C=O}$ ,  $\text{-N-H}$ ,  $\text{-CH}_3$  itd. Područje od  $1500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  se naziva područjem "otiska prsta" ( *eng. Finger print region*). Apsorpcijske vrpce u ovom području potječu od raznih intramolekularnih fenomena i visokospecifične su za svaki materijal te to omogućuje računalno pretraživanje po već postojećom bazama. Apsorpcijske vrpce koje

odgovaraju vibracijama određenih funkcijskih skupina lokalizirane su na istim područjima u spektru neovisno o ostatku molekule što IR čini jako dobrom tehnikom za određivanje prisutnosti pojedinih funkcijskih skupina.

Na **Slici 5. 6** prikazan je FTIR spektar dobiven snimanje uzorka boje napravljen je miješanjem pigmenta PY1, akrinog veziva te produživača (eng. Extender). Ljubičasta krivulja odgovara spektru boje, a ostale tri krivulje odgovaraju spektrima svih komponenti boje snimljenih zasebno. Crna krivulja odgovara spektru čistog pigmenta PY1. Oštri vrhovi se mogu uočiti na  $1667\text{ cm}^{-1}$ ,  $1602\text{ cm}^{-1}$ ,  $1562\text{ cm}^{-1}$ ,  $1508\text{ cm}^{-1}$ ,  $1296\text{ cm}^{-1}$ ,  $1140\text{ cm}^{-1}$ ,  $953\text{ cm}^{-1}$  te  $774\text{ cm}^{-1}$  i oni predstavljaju jake apsorpcije u spektru PY1 i specifične su za monoazo žute pigmente. Područje između  $3000\text{ cm}^{-1}$  i  $3300\text{ cm}^{-1}$  je specifično za PY1. Crvena krivulja odgovara spektru čistog veziva . Frekvencije istezanja C-H veze na  $2986\text{ cm}^{-1}$  i na  $2955\text{ cm}^{-1}$  te C=O istezanje na  $1732\text{ cm}^{-1}$  su specifična za p(EA/MMA) akrilnu emulziju. Zelena krivulja predstavlja spektar produživača. Kao produživač korištena je bijela kreda. Apsorpcije na  $2520\text{ cm}^{-1}$  i  $1799\text{ cm}^{-1}$  su specifične za prisustvo krede točnije kalcijeva karbonata. [29]



**Slika 5. 6** Prikaz FTIR spektra boje dobivene korištenjem pigmenta PY1, akrinog veziva i produživača ( ljubičasta linija) te spektri svih komponenti snimljenih zasebno. Preuzeto iz [29].

### **5. 2. 1.3 Nedostaci FTIR tehnike prilikom identifikacije boja**

Boje u sebi sadrže pigmente, veziva itd. te će svaka od tih komponenti boje pokazati svoje vlastite vibracije i apsorbirati infracrveno zračenje pri karakterističnim frekvencijama. Vrlo često se događa da spektre boja nije toliko jednostavno analizirati u potpunosti tj. nije moguće dobiti informaciju o kompletnom sastavu analizirane boje zato što dolazi do preklapanja vrpce prisutnih komponenti. Koncentracije pigmenata u bojama su vrlo male te u spektru dominiraju vrpce veziva te je FTIR metoda dobra za detekciju i određivanje veziva prisutnih u bojama. [30].

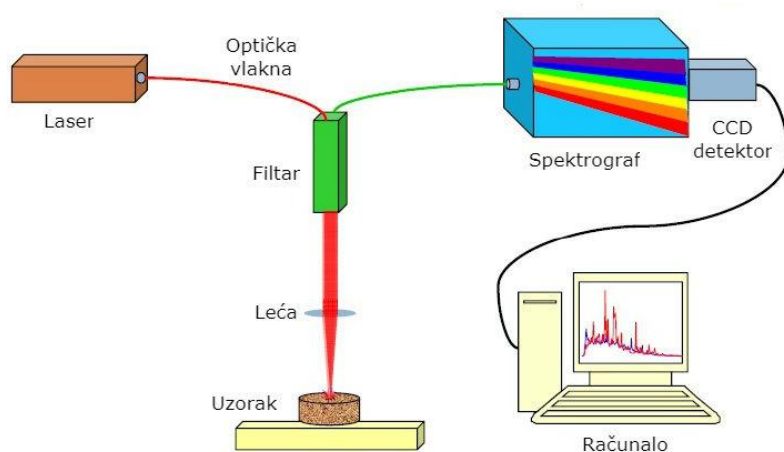
Međutim, u nekim slučajevima apsorpcije raznih komponenti su karakteristične te je moguće pojedinačne vrpce razlučiti pomoću vizualnih metoda. Prisutnost preklapajućih vrpce može biti i prednost jer se podaci mogu prikupiti iz svih pojedinačnih komponenti uzorka boje i to u jednoj analizi.

### **5.2. 2 Raman**

Metoda u području vibracijske spektroskopije pomoću koje se dobivaju informacije o molekularnim vibracijama i kristalnim strukturama. Prilikom analize koristi se monokromatska laserska zraka kojom se ozrači uzorak te upadna zraka međudjeluje s molekularnim vibracijama što za posljedicu ima promjenu energije upadnih fotona koja daje informaciju o vibracijskim modovima analiziranog uzorka. Ramanov postav sastoji od četiri komponente: izvor monokromatske svjetlosti ( jedan ili dva), sustav za osvjetljavanje uzorka i optika za prikupljanje zračenja, filter za selekciju određenih valnih duljina i detektor. Uzorak se osvjetljava laserskom zrakom koja pripada: vidljivom dijelu spektra (VIS), UV dijelu ili IR dijelu spektra. Raspršeno zračenje sa uzorka se potom skuplja pomoću optike te se šalje kroz monokromator. Elastično raspršenje čija frekvencija odgovara frekvenciji izvora ( Rayleighovo raspršenje) se filtrira kroz posebne filtere i na detektor se propušta ono zračenje čija frekvencija nije jednaka frekvenciji izvora ( Ramanovo raspršenje ). [ 31]

Kao detektor koristi se CCD kamera koja signal pretvara u spektar te se pomoću računala i postojećih baza podataka dobiveni spektri analiziraju i uspoređuju. Raman je dobra metoda za analizu i organskih i anorganskih uzoraka bez obzira na agregacijsko stanje. Metoda ne zahtijeva nikakvu pripremu uzorka i nije destruktivna. Na **Slici 5. 7** prikazan je postav spektrometra za Raman analizu





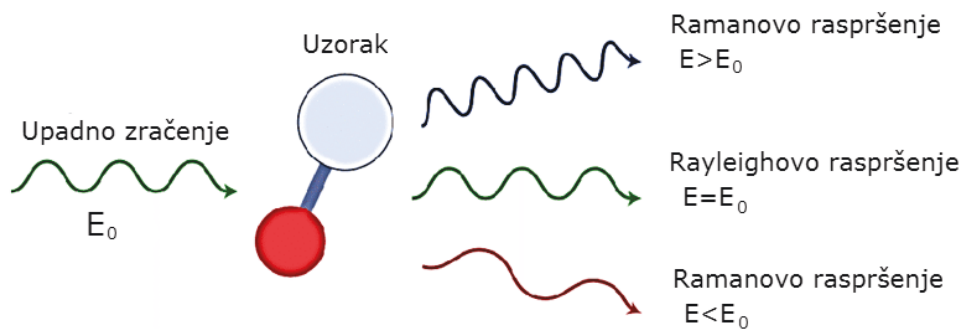
**Slika 5. 7** Shematski postav spektrometra za Raman analizu.  
Preuzeto i prilagođeno prema [ 32]

#### 5. 2 .2 .1 Ramanovo raspršenje

Upadna zraka je u interakciji sa molekulama te dolazi do deformiranja elektronskog oblaka da bi se oformilo "virtualno stanje". Takvo stanje nije stabilno te dolazi do zračenja fotona kao raspršene svjetlost. Raspršene zrake su te koje daju informaciju o molekularnoj strukturi uzorka. Prilikom raspršenja upadnih zraka na uzorku primjećeno je da su gotovo sva raspršenja elastične prirode tj. da ne dolazi do promjene u energiji između upadne i raspršene zrake. Takvo raspršenje se naziva Rayleighovim raspršenjem. Prilikom ovakva raspršenja upadna zraka pobuđuje elektrone u okolini osnovna stanja koji se nakon pobude vraćaju u osnovno stanje i pri tome nema promjene u energiji stoga upadna i raspršena zraka imaju istu frekvenciju odnosno valnu duljinu. Jako mali, infinitezimalno mali dio raspršenih zraka nisu elastične prirode tj. očituje se razlika energija između upadne i raspršene zrake. Takvo raspršenje nazivamo Ramanovim raspršenjem. Fotoni raspršene zrake imaju ili višu ili nižu energiju što je određeno vibracijskim stanjem molekule

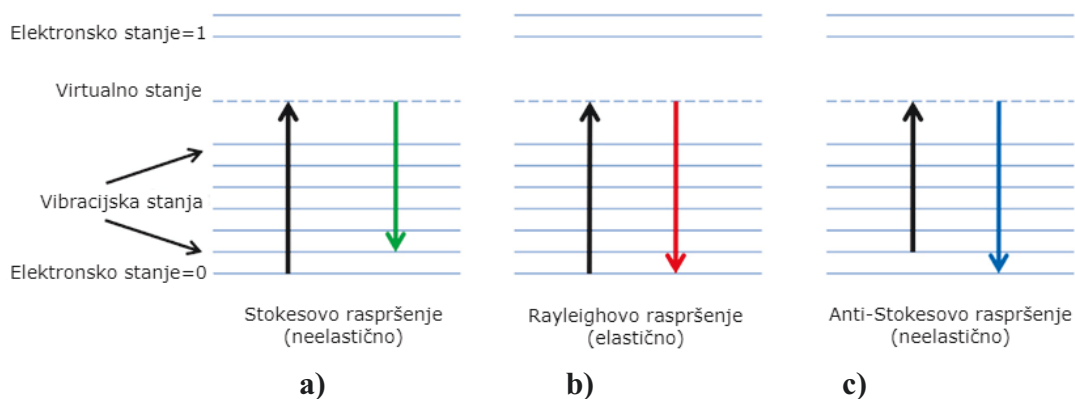
tj. uzorka. Propuštanjem Ramanova raspršenja na detektor dolazi se do informacija o molekularnom sastavu uzorka. [ 33]

Na **Slici 5. 8** je shematski prikaz Rayleighovog i Ramanovog raspršenja na molekulama.



**Slika 5. 8** Shematski prikaz Rayleigheva i Ramanova raspršenja. Preuzeto i prilagođeno prema [34].

Ramanovo raspršenje se može podijeliti na Stokesovo Ramanovo raspršenje i anti-Stokesovo Ramanovo raspršenje. Kod Stokesova Ramanova raspršenja elektroni su pobuđeni iz osnovna stanja i "padaju" na vibracijsku razinu. U tom procesu molekula apsorbira dio energije stoga upadna i raspršena zraka nemaju istu energiju. Kod anti-Stokesovog Ramanovog raspršenja elektron je pobuđen iz vibracijskog stanja u osnovno pri čemu raspršeni zraka apsorbiraju energiju što rezultira povećanjem energije. [35]



**Slika 5. 9** Shematski prikaz sve tri vrste mogućih raspršenja. Preuzeto i prilagođeno prema [36].

- a) Elektron se pobuđuje iz osnovnog stanja i u isto se vraća.
- b) Elektron se pobuđuje iz osnovnog stanja u vibracijsko stanje.
- c) Elektron se pobuđuje iz vibracijskog stanja u osnovno stanje.

#### **5. 2 .2 .2 *Analiza spektara***

Ramanov spektar izražava se u obliku intenziteta raspršenog svjetla u ovisnosti o valnom broju. Ramanovo raspršenje proizlazi iz simetričnih vibracija koje uzrokuju deformacije elektronskog oblaka te upravo vrhovi u spektru su posljedica specifičnih vibracija molekule ili kristalne rešetke. Položaj vrha u spektru upućuje na specifične vibracijske modove molekulskih funkcionalnih skupina. Isti vibracijski modovi za svaku funkcionalnu skupinu bit će vidljivi kao pomaci vrhova zbog okoline funkcionalnih skupina i to se u Raman spektroskopiji naziva "finger print". Osim položaja vrha u spektru bitan je i njegov oblik jer širina vrha daje informaciju o kristaliničnosti. Iz smjera i pomaka vrha u spektru može se dobiti i informacija o bilo kojim preostalim napreznjima unutar kristala.

## 6. Rezultati analize čistih pigmenata snimljenih MeV SIMS metodom

### *Čisti pigmenti snimljeni MeV SIMS metodom*

Čisti pigmenti su snimljeni u svrhu izrade baze masenih spektara pigmenata dobivenih MeV SIMS metodom jer je to prvi put da se ova tehnika koristi za analizu raznih sintetskih organskih pigmenata. Baza je izrađena s ciljem lakšeg analiziranja boja obzirom da boje u sebi osim pigmenata sadrže veziva, te u spektru ne moraju nužno biti vidljive čitave strukture molekula pigmenta već njezini fragmenti. Snimljeno je 11 pigmenata čije su strukture poznate. Na tržištu postoji jako veliki broj pigmenata pa bi snimanje i analiziranje svih postojećih pigmenata zahtijevalo puno vremena što je izvan okvira izrade ovog rada. Spektri su analizirani pomoću programa mMass.[37]

Poznavanjem strukture čitave molekule i analiziranjem masa u danim spektrima napravljeni su potencijalni fragmenti molekula čije mase odgovaraju masama u spektrima. Analizirani spektri pigmenata kasnije su uspoređivani sa spektrima boja kako bi se odredio molekularni sastav boja.

Uzorci su pripremljeni utiskivanjem pigmenata u čisti indij pomoću čiste, ravne aluminijske pločice. Svi pigmenti, osim PY74, su od proizvođača Kremer Pigmente (Njemačka), a pigment PY74 je od proizvođača Sochim Pigmenti (Italija).

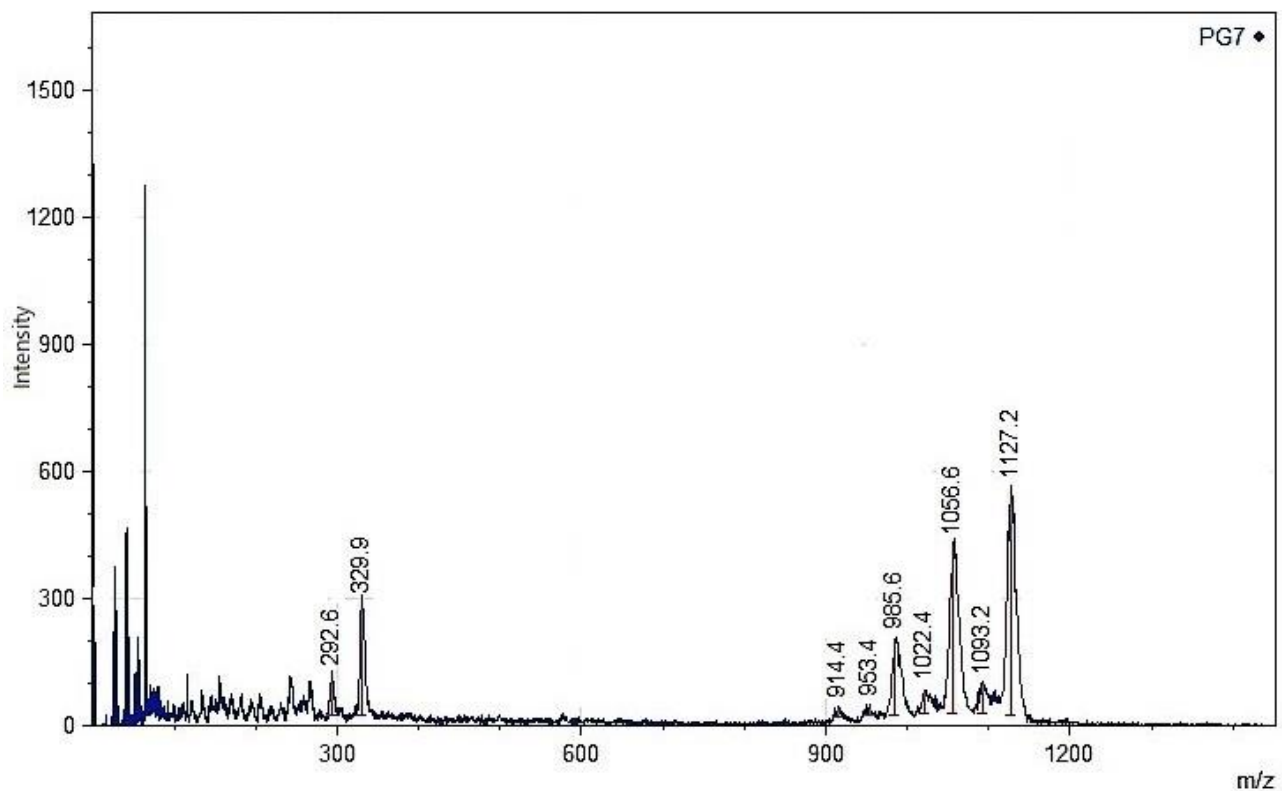
Za analizu je korišten TOF SIMS spektrometar, a kao primarni ioni korišteni su  $\text{Si}^{4+}$  ioni energije 5 MeV. Prilikom mjerenja struja primarnih iona bilo je oko 1000 iona/s. Svi uzorci su snimani u pozitivnom modu.

Svi pigmenti analizirani pomoću MeV SIMS metode dani su u **Tablici 6. 1.**

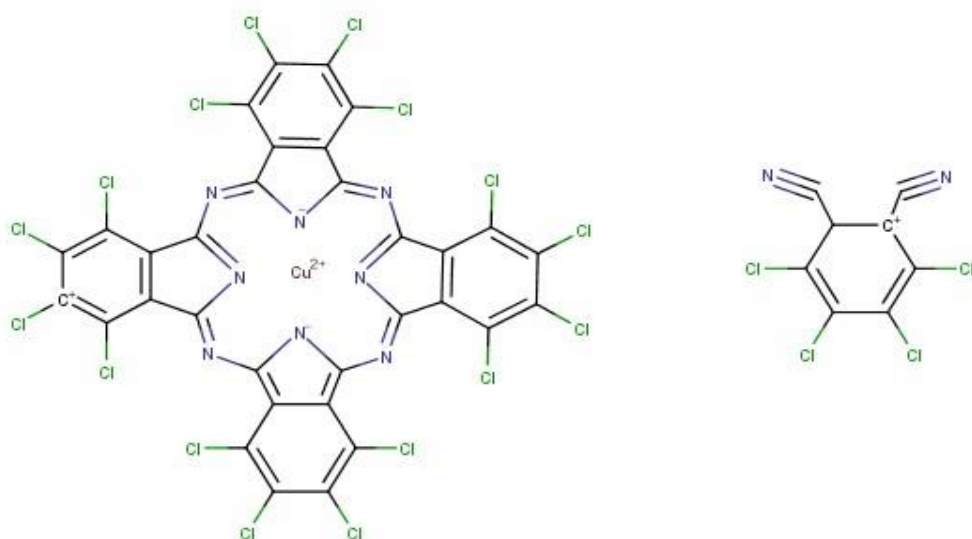
**Tablica 6.1** Pigmenti analizirani pomoću MeV SIMS metode

<b>Naziv pigmenta</b>	<b>C.I.broj pigmenta</b>	<b>Klasa pigmenta</b>	<b>Kemijska formula</b>	<b>Molarna masa g/mol</b>
PG7	74260	ftalocijanin	$C_{32}HN_8Cl_{15}Cu$	1092.74
PB15:1	74160	ftalocijanin	$C_{32}H_{16}N_8Cu$	576.07
PR112	12370	naftol AS	$C_{24}H_{16}Cl_3N_3O_2$	484.76
PR170	12474	naftol AS	$C_{26}H_{22}N_4O_4$	454.48
PR254	56110	DPP	$C_{18}H_{10}Cl_2N_2O_2$	357.19
PR255	561050	DPP	$C_{18}H_{12}N_2O_2$	288.3
PR264	561300	DPP	$C_{30}H_{20}N_2O_2$	440.49
PO73	561170	DPP	$C_{26}H_{28}N_2O_2$	400.51
PV19	73900	kinakridon	$C_{20}H_{12}N_2O_2$	312.32
PY3	11710	monoazo	$C_{16}H_{12}Cl_2N_4O_4$	395.20
PY74	11741	monoazo	$C_{18}H_{18}N_4O_6$	386.36

PG7



Slika 6.1 MeV SIMS spektar pigmenta PG7



Slika 6.2 Strukturna formula i fragmenti molekule pigmenta PG7

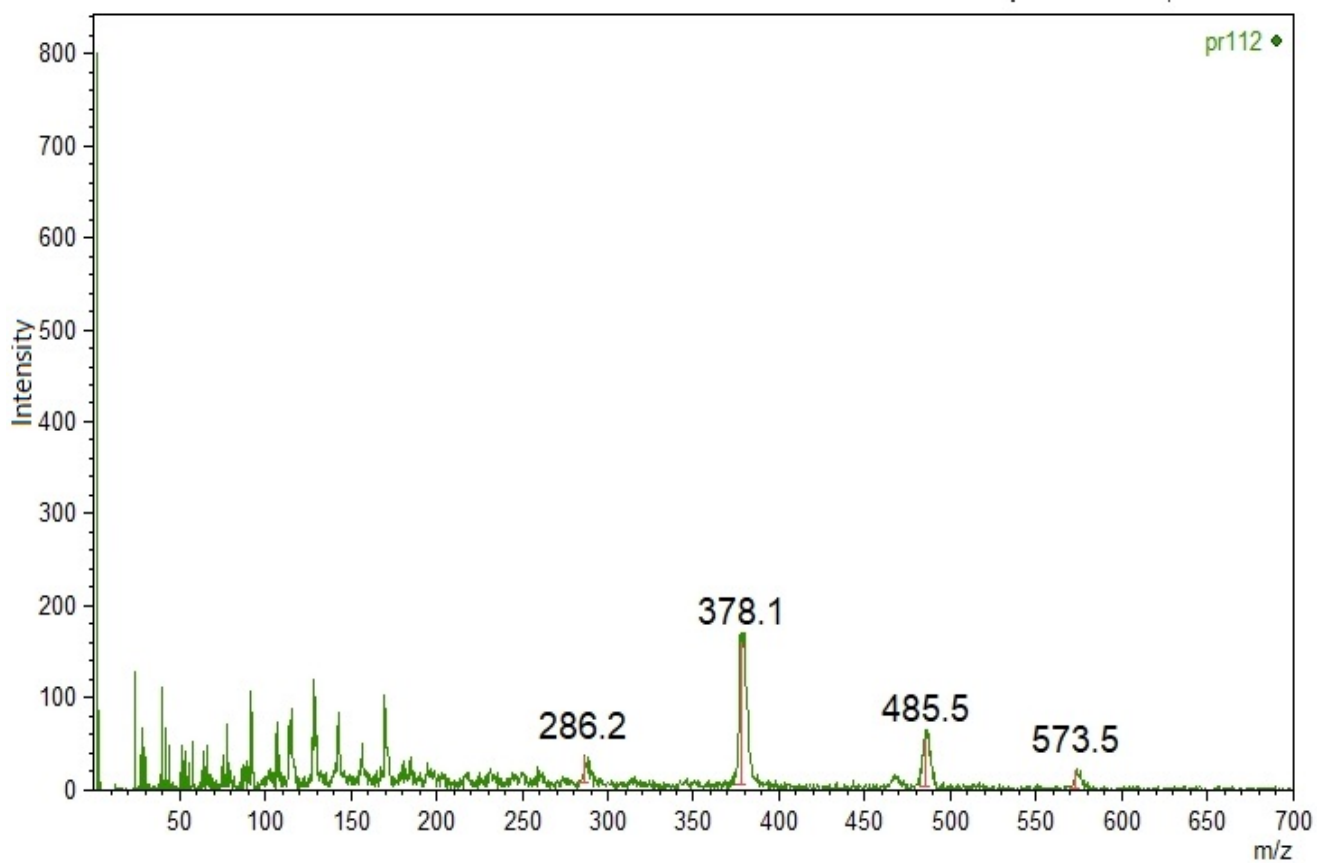
Na **Slici 6.1** je prikazan spektar zelenog pigmenta PG7. PG7 spada u klasu ftalocijaninskih pigmenata. U spektru su označeni izraženiji vrhovi i njima odgovarajuće mase.

Vrh na **1127.2** odgovara čitavoj strukturi prikazanoj na **Slici 6.2**. Svi ostali vrhovi odgovaraju fragmentima čitave molekule.

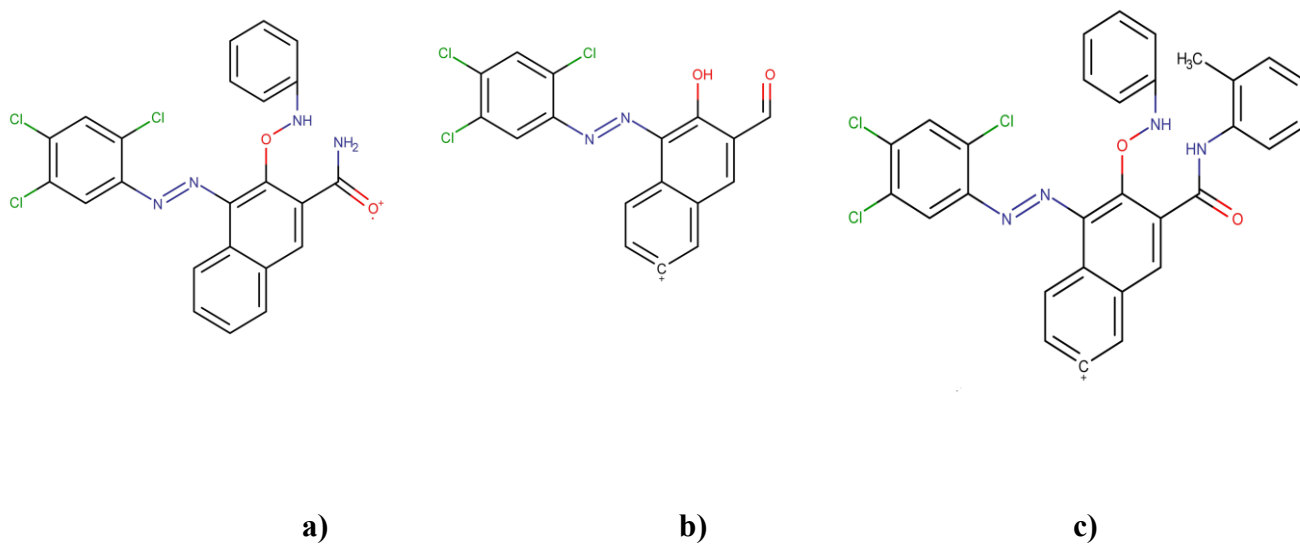
Mase u rasponu od **1093.2-914.4** odgovaraju fragmentima nastalim od glavne strukture gubitkom određenog broja atoma klora. Vrh na **1093.2** je nastao gubitkom jednog atoma klora, a vrh na **914.4** je nastao gubitkom 6 atoma klora.

Masa **329.9** odgovara fragmentu prikazanome lijevo na slici. Sve ostale mase u spektru ispod **329.9** dobivene su gubitkom određenog broja atoma klora.

PR112



Slika 6.3 MeV SIMS pigmenta PR112



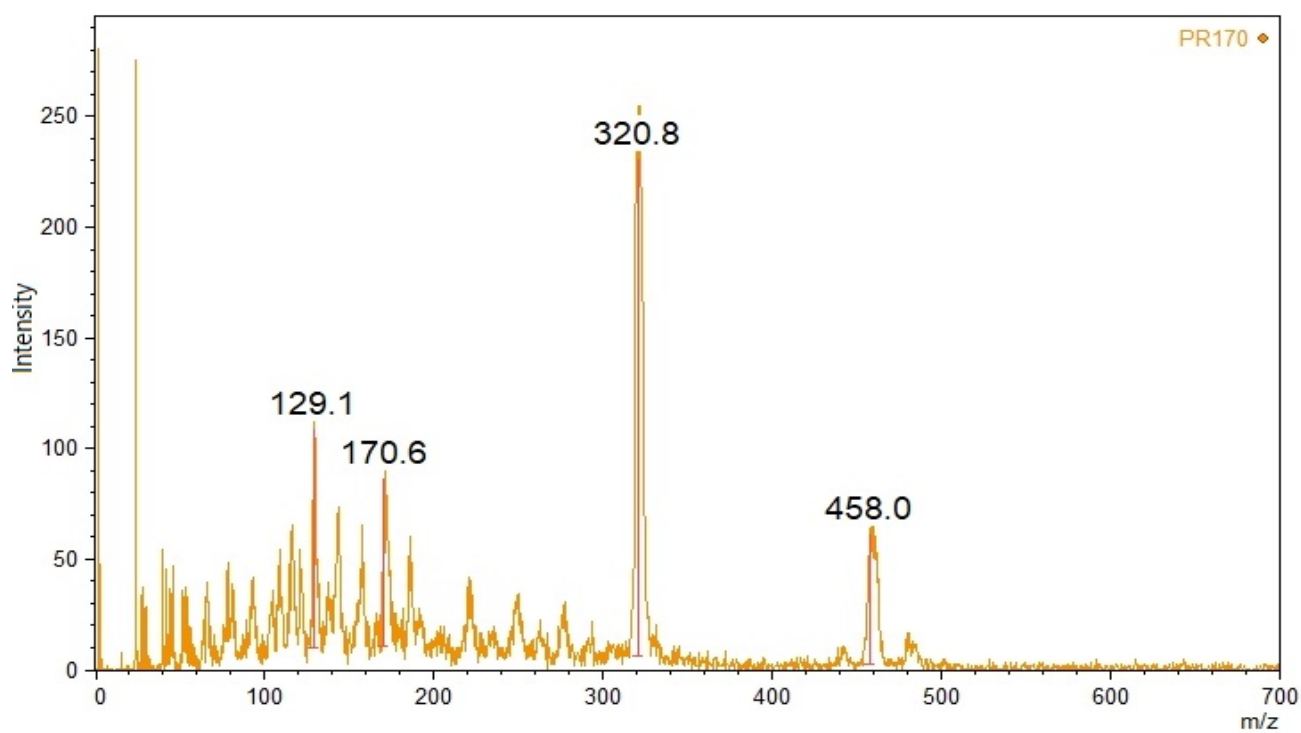
Slika 6.4 Strukturna formula i fragmenti molekule pigmenta PR112



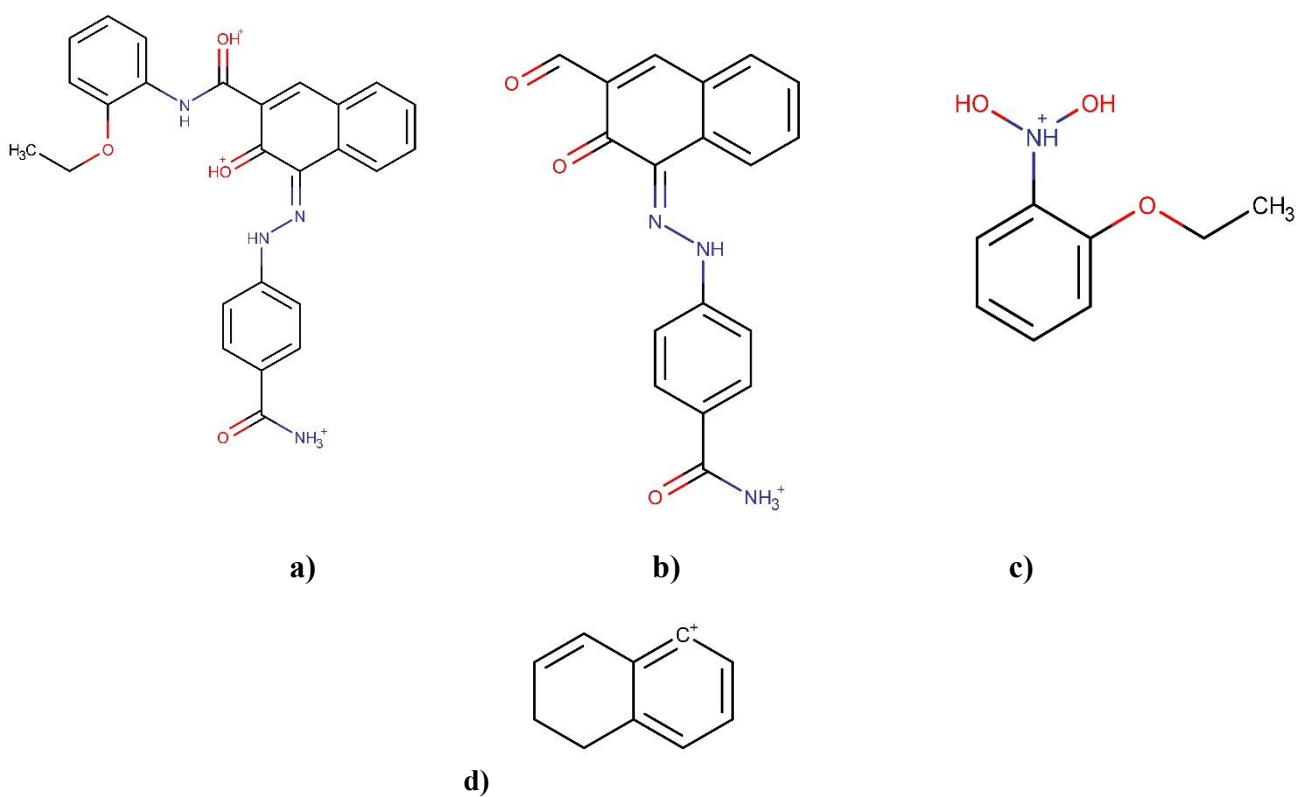
U spektru crvenog pigmenta PR112 izraženije su tri mase : 378.1 , 485.5 i 573.5. Napravljeni su fragmenti čitave strukture čije mase odgovaraju masama u spektru te su njihove strukture prikazane na **Slici 6. 4.**

- a) cijela struktura     485.7 [ M]<sup>+</sup>
- b) fragment            378.6 [C<sub>17</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>
- c) fragment            574.8 [ C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

PR170



Slika 6. 5 MeV SIMS spektar pigmenta PR170

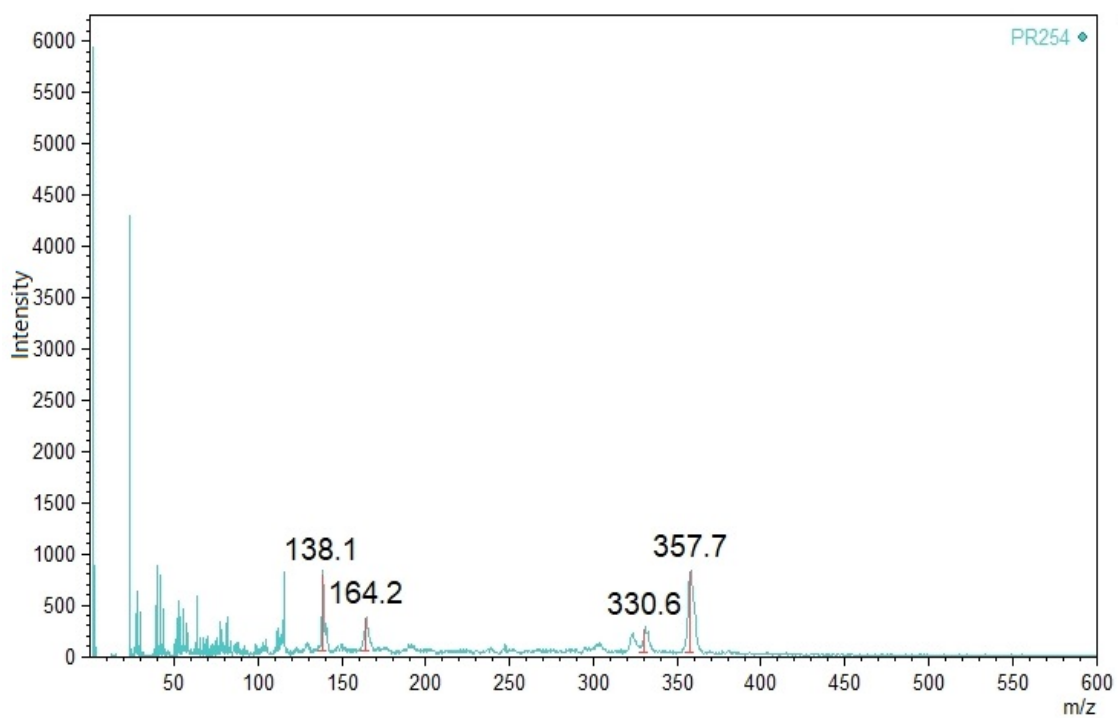


Slika 6. 6 Strukturna formula i fragmenti molekule pigmenta PR170

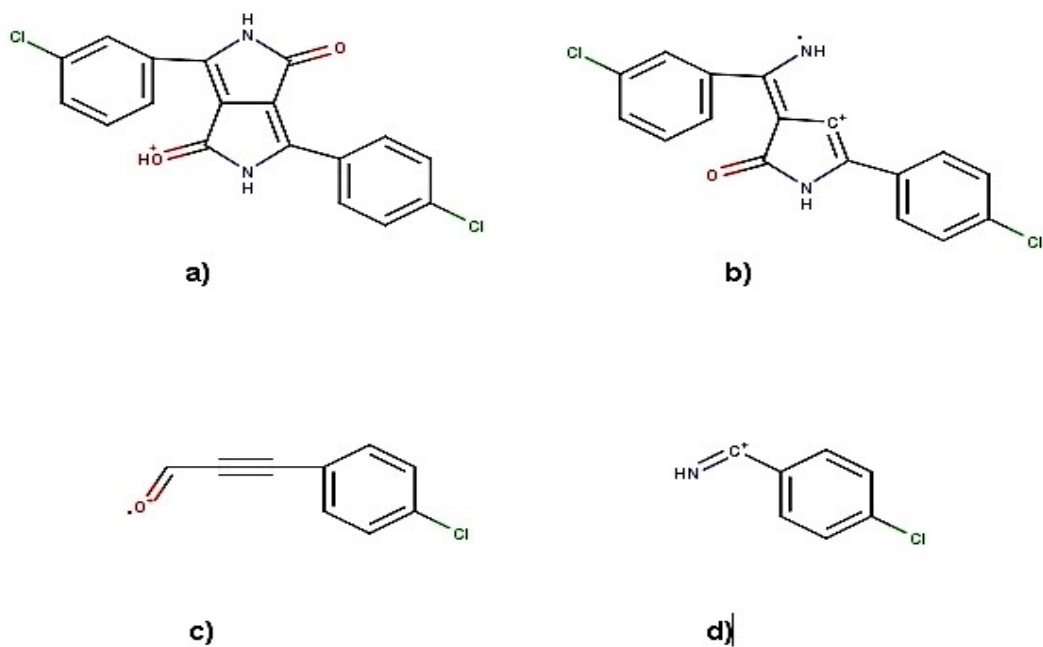
U spektru crvenog pigmenta PR170 izraženije su četiri mase :485.0, 320.3 , 170.6 i 129.1 Napravljeni su fragmenti čitave strukture čije mase odgovaraju masama u spektru te su njihove strukture prikazane na **Slika 6. 6**

- a) cijela struktura    485.0[ M]<sup>+</sup>
- b) fragment            320.3 [C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>]<sup>+</sup>
- c) fragment            170.6 [ C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>3</sub>]<sup>+</sup>
- d) fragment            129.1 [ C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>

**PR254**



**Slika 6. 7** MeV SIMS spektar pigmenta PR254

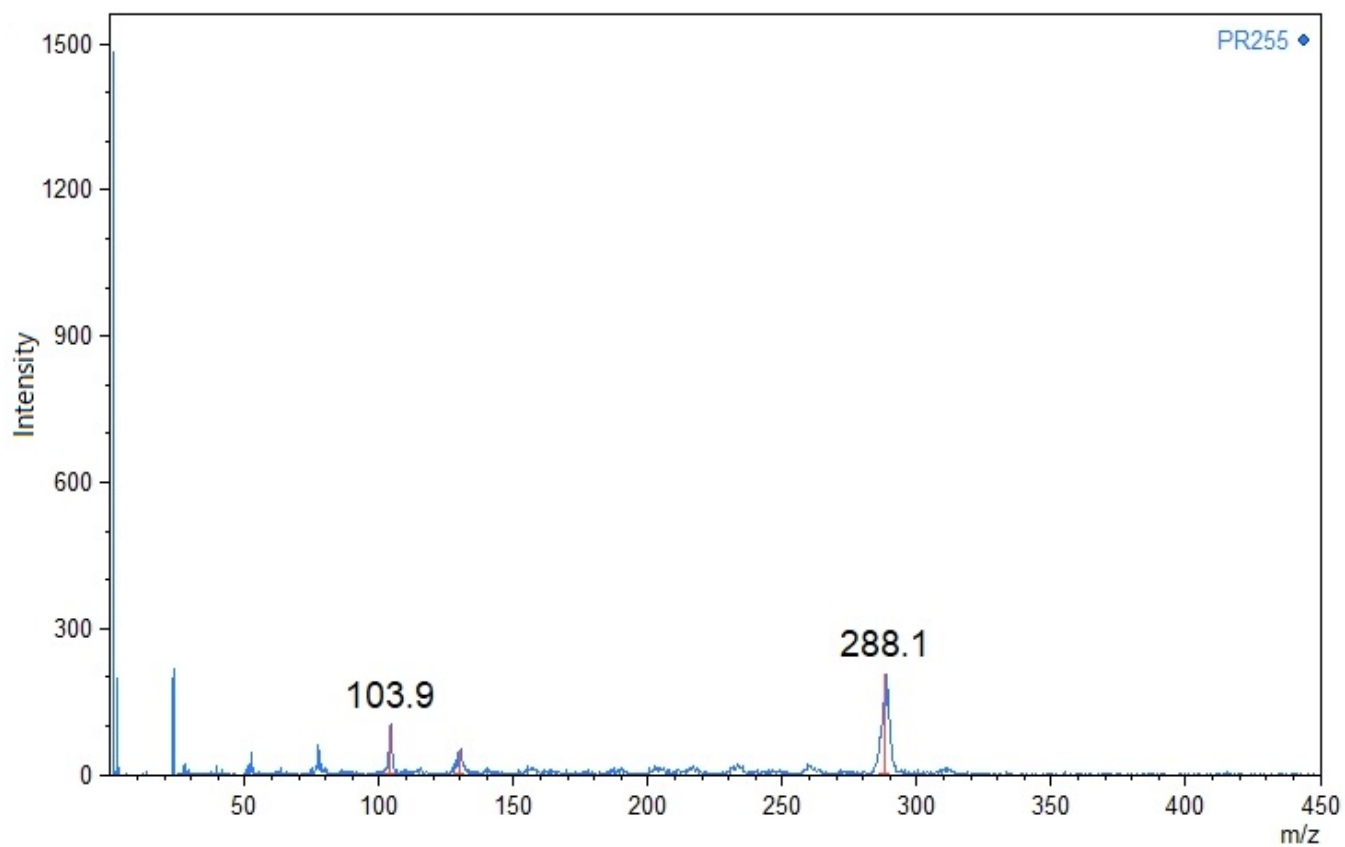


**Slika 6. 8** Strukturna formula i fragmenti molekule pigmenta PR254

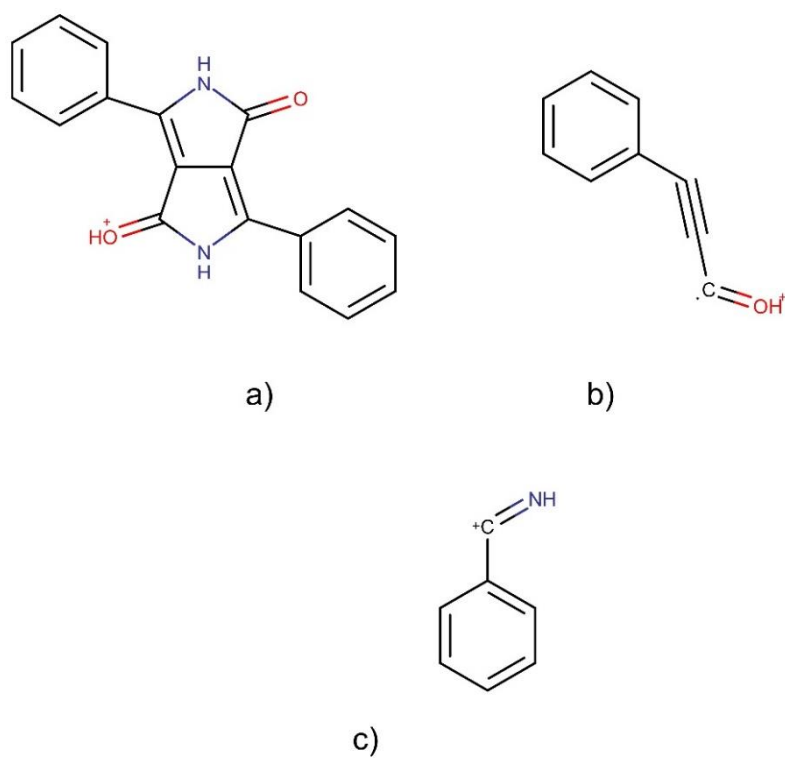
U spektru crvenog pigmenta PR254 izraženije su četiri mase: 357.7, 330.6, 164.2 i 138.1 te su njihove strukture prikazane na **Slici 6. 8**

- a) cijela struktura     357.7 [ M + H]<sup>+</sup>
- b) fragment            330.6 [ C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>
- c) fragment            164.2 [ C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>ClO]<sup>+</sup>
- d) fragment            138.1 [ C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>ClN]<sup>+</sup>

PR255



Slika 6.9 MeV SIMS spektar pigmenta PR255

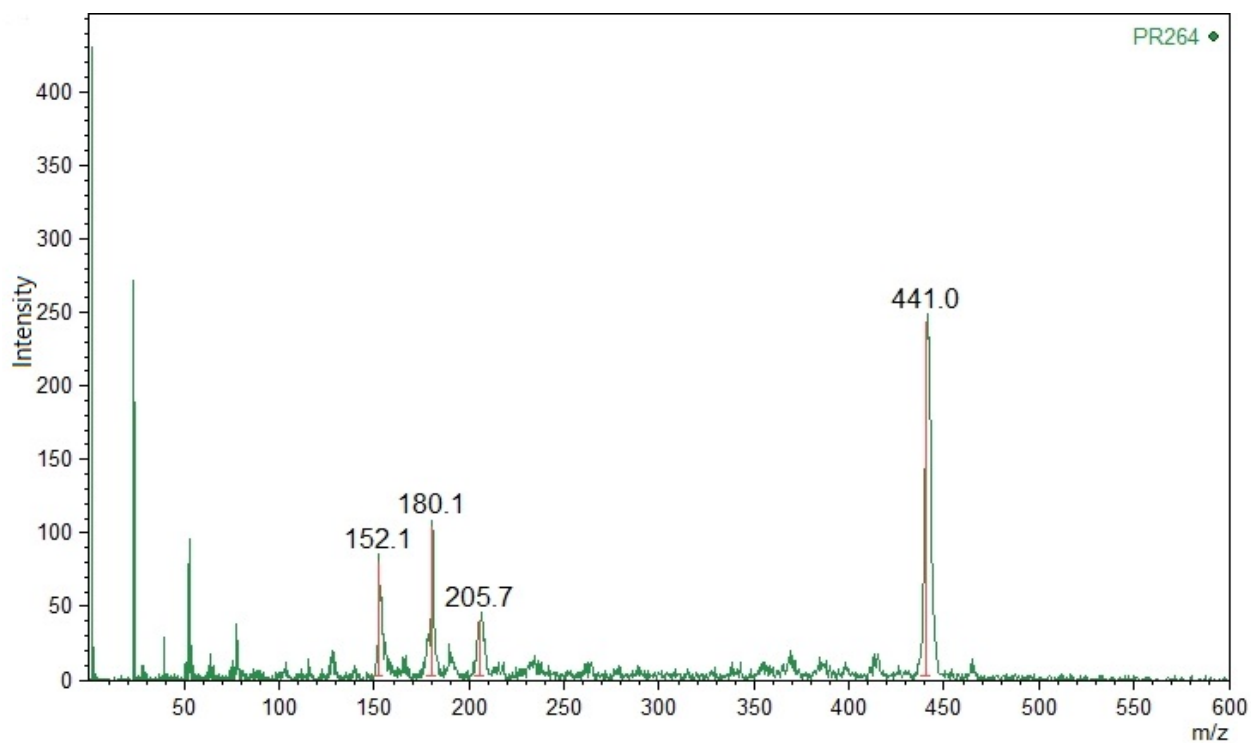


Slika 6. 10 Strukturna formula i fragmenti molekule pigmenta PR255

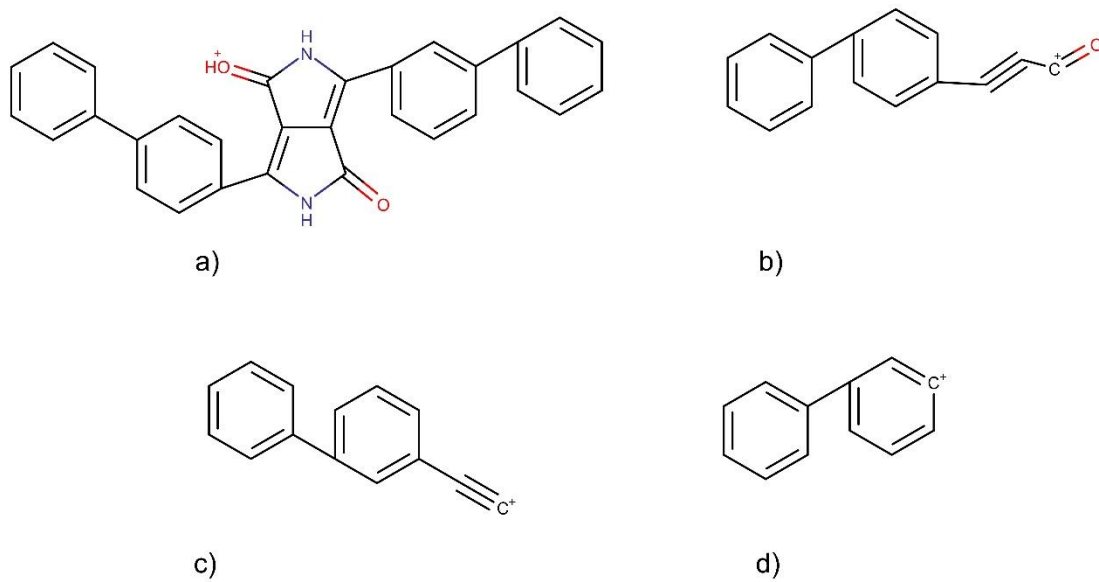
U spektru crvenog pigmenta PR255 izraženije su tri mase : 288.1, 129.9 i 103.9 te su njihove strukture prikazane na **Slika 6. 10**

- a) cijela struktura     289.6 [ M + H]<sup>+</sup>
- b) fragment           130.7 [ C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O]<sup>+</sup>
- c)fragment            104.3 [ C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N]<sup>+</sup>

PR264



Slika 6. 11 MeV SIMS spektar pigmenta PR264



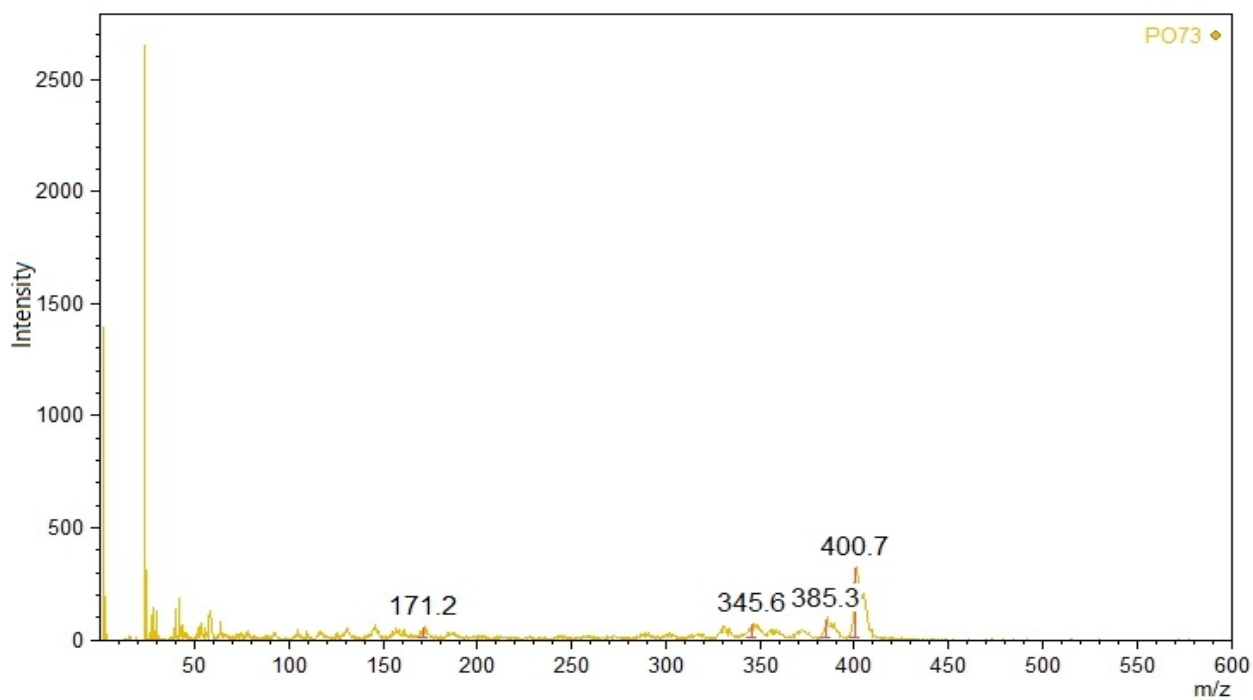
Slika 6. 12 Struktura i fragmenti molekula pigmenta PR264



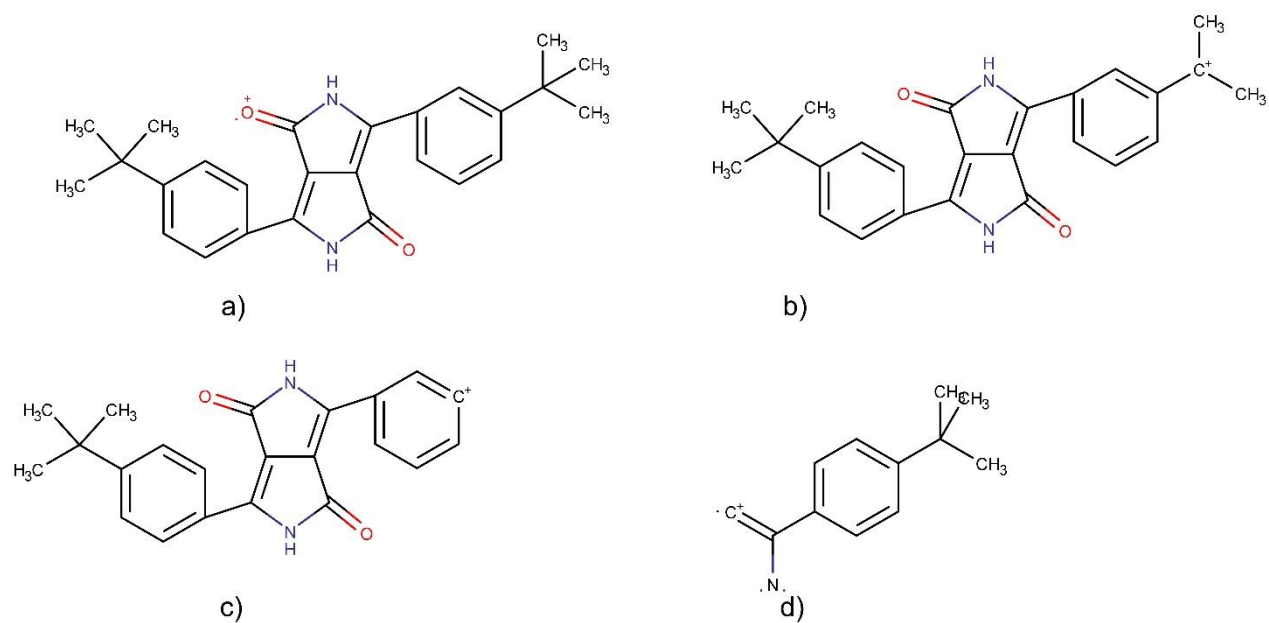
U spektru crvenog pigmenta PR264 izraženije su četiri mase: 441.0, 205.7; 180.1 i 152.1 čije su strukture prikazane na **Slici 6. 12**

- a) cijela struktura    441.0 [ M + H]<sup>+</sup>
- b) fragment            205.7 [ C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O]<sup>+</sup>
- c) fragment            fragment nije identificiran
- d)fragment            152.1 [ C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>

P073



Slika 6.13 MeV SIMS spektar pigmenta P073

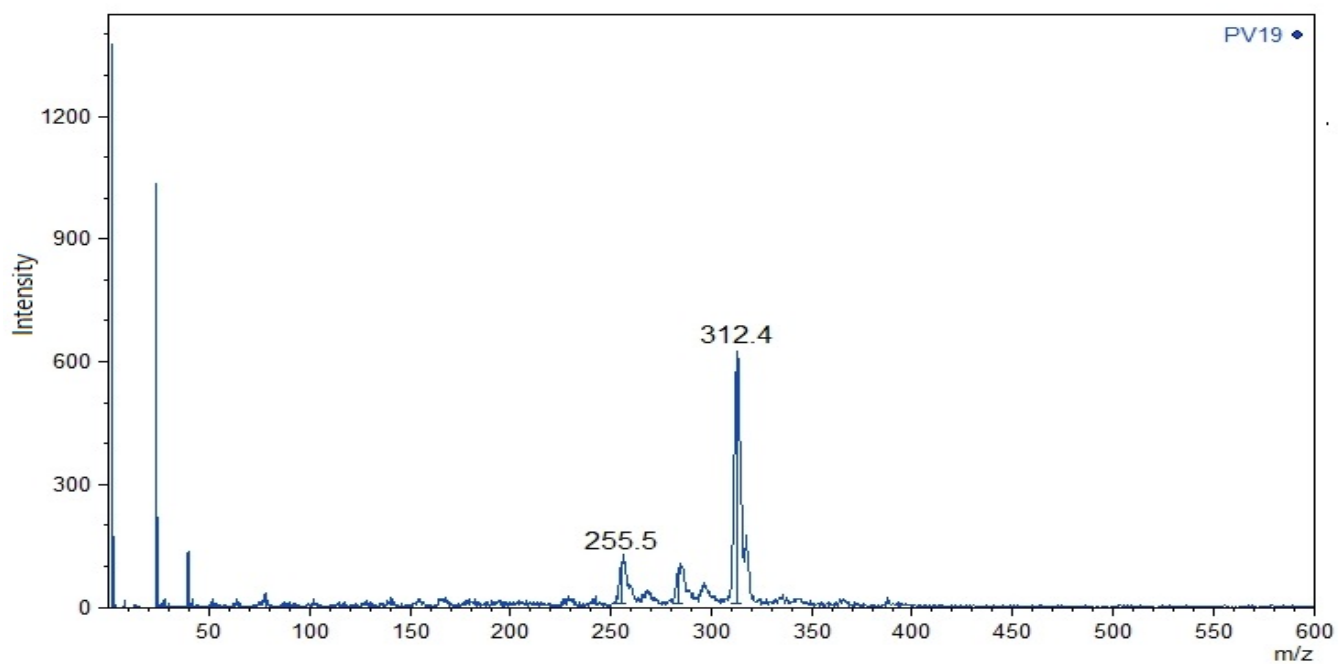


Slika 6.14 Struktrua i fragmenti molekule pigmenta P073

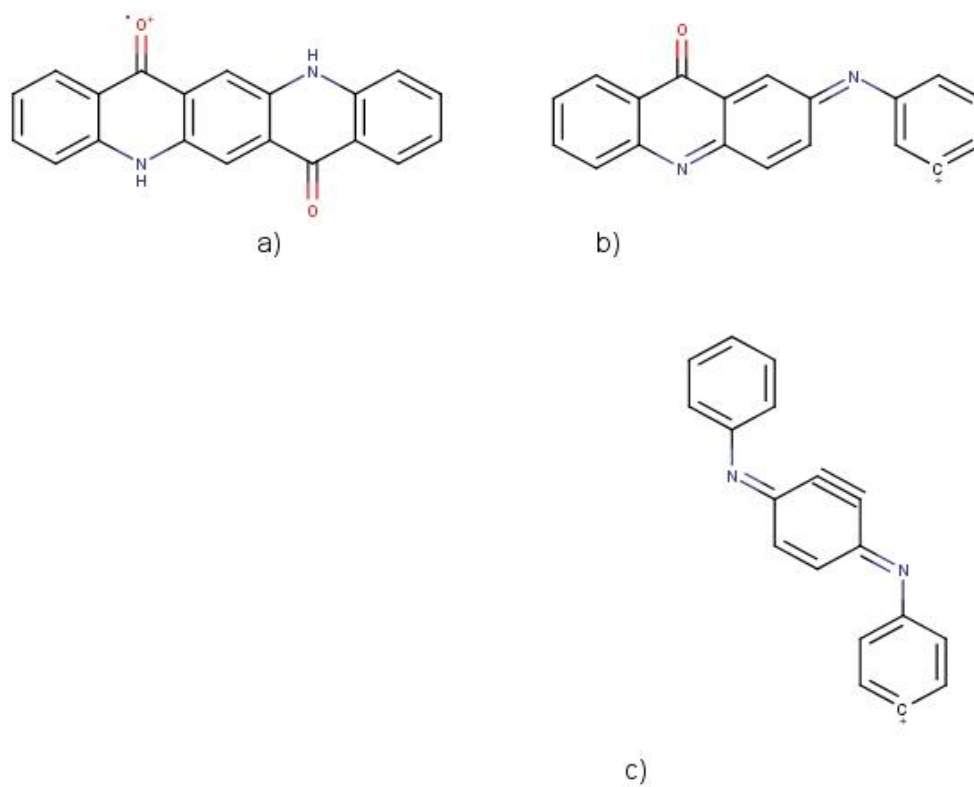
U spektru narančastog pigmenta P073 izraženi su četiri mase : 400.7, 385.3, 345.6 i 171.2 čije su strukture prikazane na **Slici 6. 14**

- a) cijela struktura 400.7 [ M]<sup>+</sup>
- b) fragment 385.3 [ C<sub>25</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>
- c) fragment 345.6 [ C<sub>22</sub>H<sub>19</sub> N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>
- d) fragment 171.2 [ C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N]<sup>+</sup>

PV19



Slika 6.15 MeV SIMS spektar pigmenta PV19

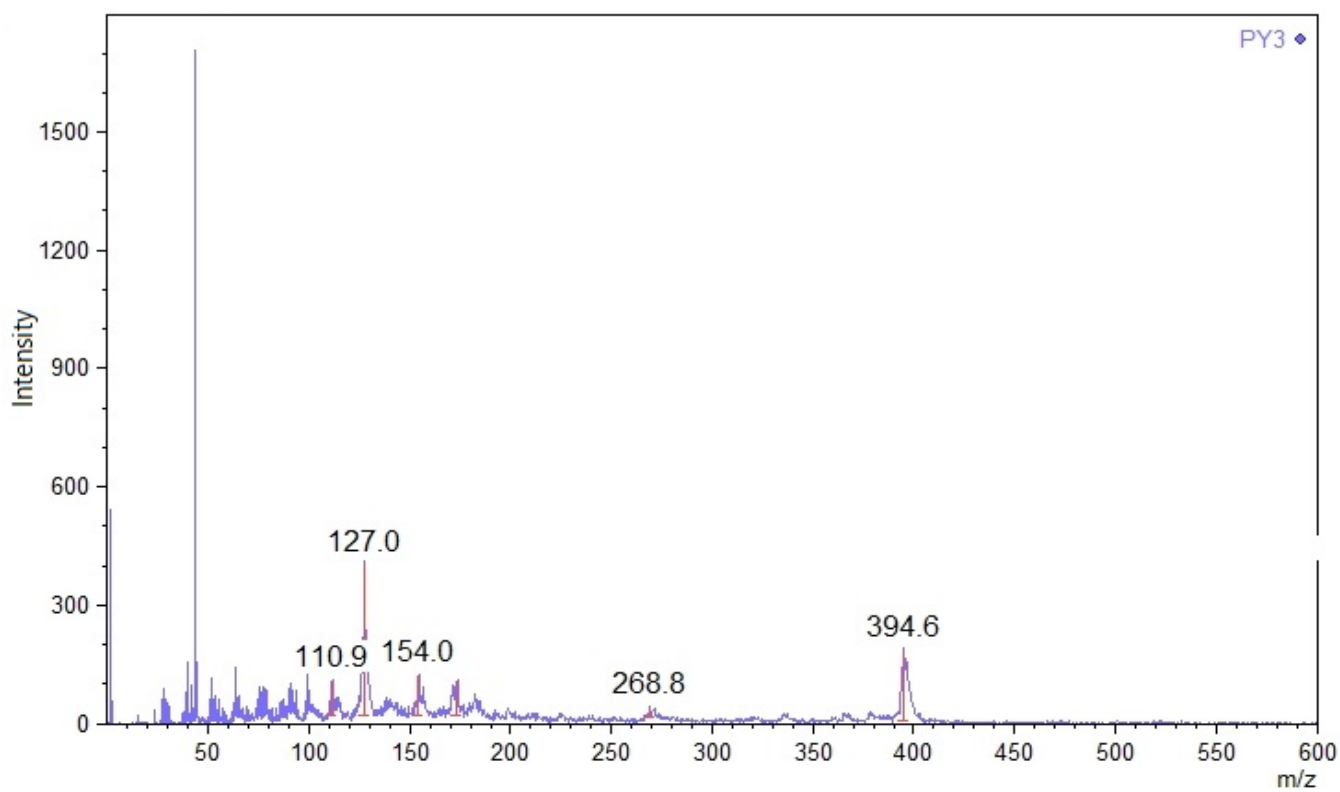


Slika 6.16 Strukturna formula i fragmenti molekule pigmenta PV19

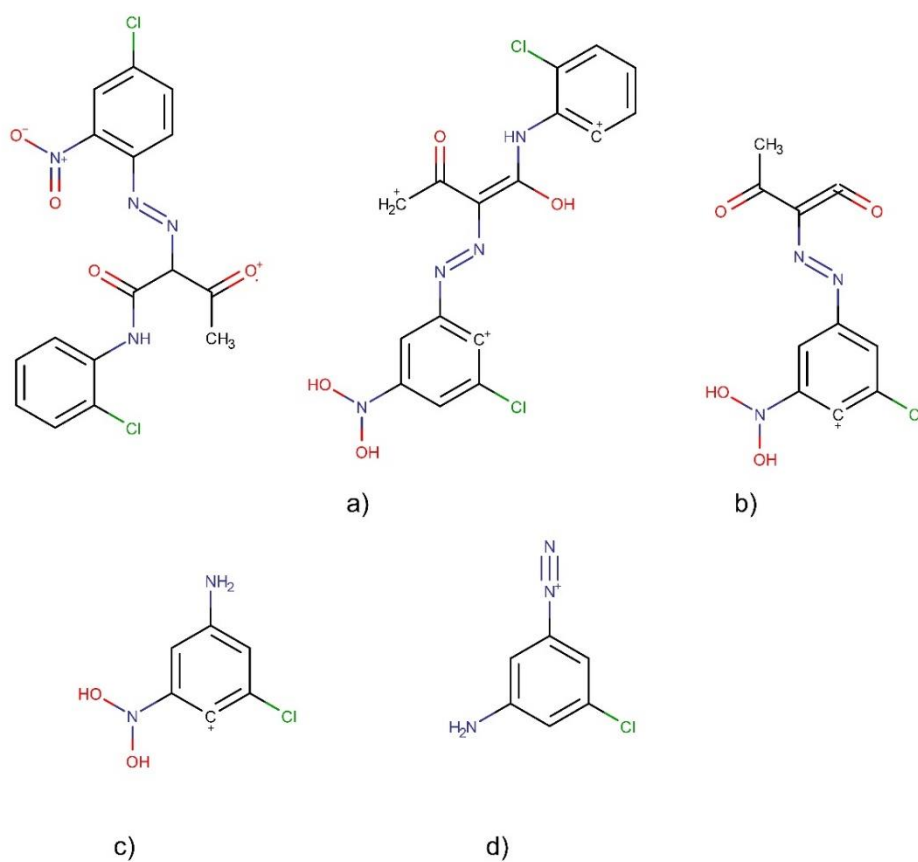
U spektru ljubičastog pigmenta PV19 izraženije su tri mase : 312.4, 283.4 i 255.5  
čije su strukture prikazane na **Slici 6. 16**

- |                     |       |  |
|---------------------|-------|--|
| a) cijela struktura | 312.4 | [ M] <sup>+</sup>  |
| b) fragment         | 283.4 | [ C <sub>19</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> |
| c) fragment         | 255.5 | [ C <sub>18</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>  |

PY3



Slika 6. 17 MeV SIMS spektar pigmenta PY3

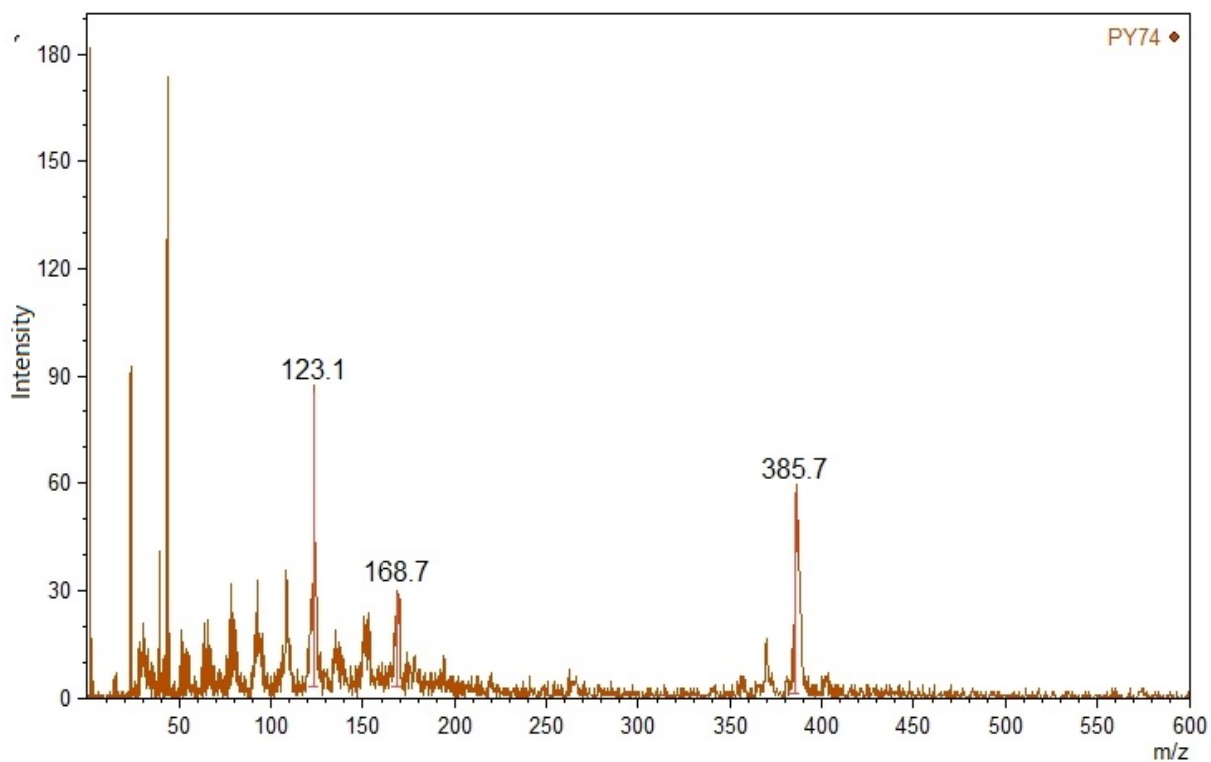


Slika 6. 18 Strukturna formula i fragmenti molekule pigmenta PY3

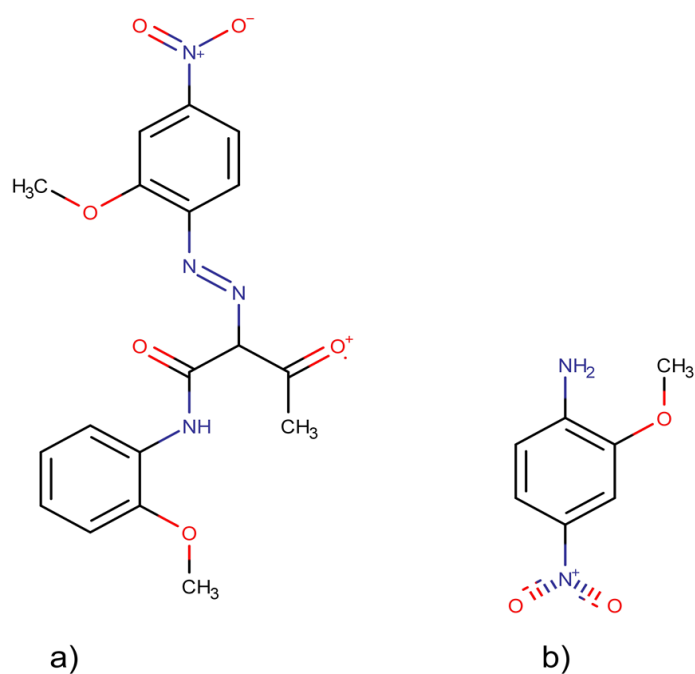
U spektru žutog pigmenta PY3 izraženi su četiri mase : 394.6, 268.8 , 173.1 i 154.0  
čije su strukture prikazane na **Slici 6. 19**

a) cijela struktura	394.6	[ M] <sup>+</sup>
b) fragment	268.8	[ C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Cl] <sup>+</sup>
c) fragment	173.1	[ C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl] <sup>+</sup>
d) fragment	154.0	[ C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> Cl] <sup>+</sup>

**PY74**



**Slika 6. 20 MeV SIMS spektar pigmenta PY74**



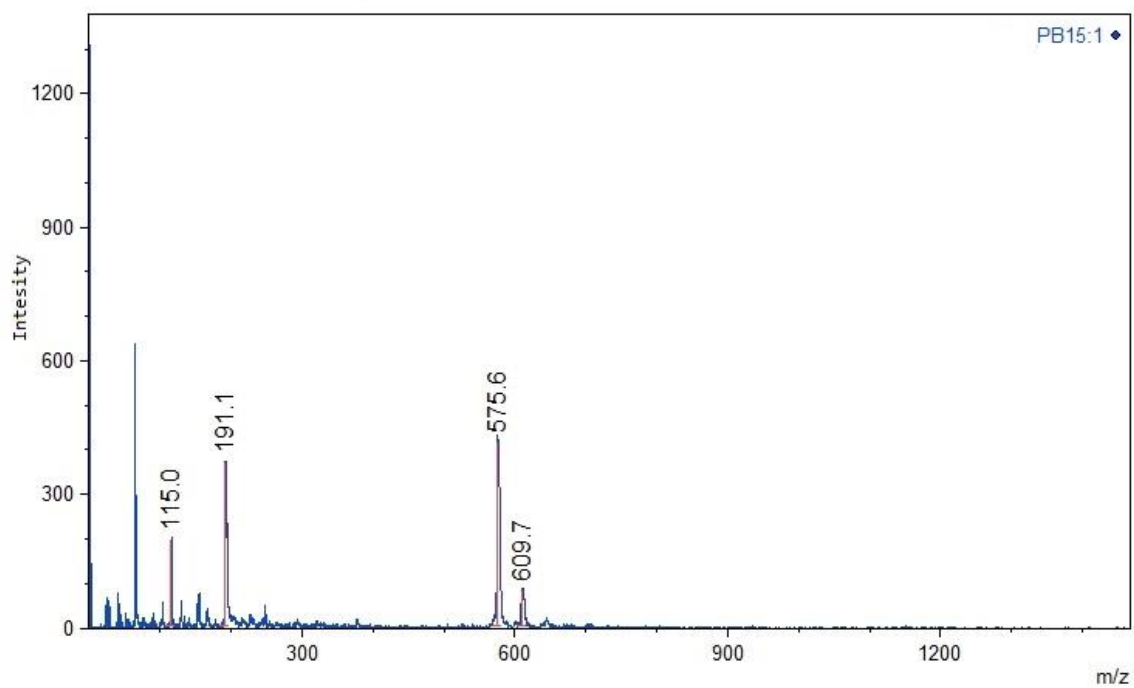
**Slika 6. 21 Strukturna formula i fragmenti molekule pigmenta PY74**



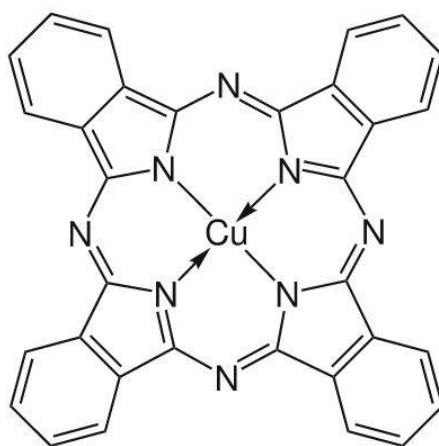
U spektru žutog pigmenta PY74 izraženije su tri mase : 385.7, 168.7 i 123.1 čije su strukture prikazane na **Slika 6. 21**

- a) cijela struktura      385.7    [ M]<sup>+</sup>
- b) fragment            168.7    [ C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]<sup>+</sup>
- c) fragment            123.1    [ C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>NO]<sup>+</sup>

**PB15:1**



**Slika 6. 22** MeV SIMS molekule pigmenta PB15:1



**Slika 6. 23** Strukturna formula molekule pigmenta PB15:1

U spektru plavog pigmenta PB15:1 izraženije su tri mase: 609.7, 575.6 i 191.1. Struktura čitave molekule prikazana je na **Slici 6. 23**

- a) cijela struktura    575.6    [ M]<sup>+</sup>
- b) fragment            609.7    [ M+Cl-H]<sup>+</sup>
- c) fragment            191.1    [C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>CuN<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

## 7. Rezultati analize uzoraka boja sa radova hrvatskih umjetnika

Uzorci boja korišteni za analizu uzeti su s radova dvaju hrvatskih umjetnika: Vjencesalva Richtera i Julija Knifera. Oba rada nalaze se u fundusu Muzeja za suvremenu umjetnost u Zagrebu. Uzorke nam je ljubazno ustupila mag. Mirta Pavić, viša konzervatorica-restauratorica i voditeljica Odjela zaštite građe i restauracije MSU-a.

### 7.1 Vjenceslav Richter

*“Vjenceslav Richter (1917. – 2002.) diplomirao je na Tehničkom fakultetu u Zagrebu 1949., a arhitektonski je izričaj razvijao pod utjecajima Bauhauasa, ruskih konstruktivista i arhitektonskih praksi Ericha Mendelsona i Le Courbusiera. Polazi od eksperimenta kao metode i slobode u umjetničkom izričaju, a ta ga polazišta povezuju s Ivanom Piceljem i Aleksandrom Srnecom. Vjenceslav Richter bio je suosnivač grupe EXAT 51 i Studija za industrijsko oblikovanje te aktivan sudionik pokreta Novih Tendencija. Autor je niza uspješnih i nagrađivanih arhitektonskih projekata izložbenih paviljona (EXPO u Bruxellesu 1958., paviljon za XIII. Triennale u Milanu 1963./1964.). Neizostavni su i njegovi brojni projekti objekata javne namjene. Tijekom 60-ih godina radi na projektu vizionarske arhitekture Sinturbanizam te se intenzivno bavi mogućnostima sinteze arhitekture i različitih područja likovnosti. Richtera su privlačile teme kojima se nitko drugi nije bavio, primjerice antigravitacijska skulptura, gravitacijski crtež, prostorna slika, podjela kruga na 5120 i sl. Njegova arhitektura i likovnost nastaju iz simetričnog odnosa osnovnih gradbenih elemenata, koji su jasno čitljivi ne samo u umjetničkim radovima nego i u oblikovanju obiteljske vile, danas Zbirke Richter. Vjenceslav Richter i njegova supruga Nada Kareš Richter poklonili su 1980. Gradu Zagrebu umjetničke radove i obiteljsku kuću u zapadnom dijelu grada Zagreba (Vrhovec 38). Donacija je predana na upravljanje MSU-u, a dio umjetnikove obiteljske kuće i park prenamijenjeni su u javni muzejski prostor sa stalnim postavom darovanih umjetničkih radova otvoren za javnost 2000. godine. Na taj je način oživotvorena ideja donatora - širenje kulturnih sadržaja izvan gradskog središta, obogaćivanje kulturne ponude grada Zagreba s posebnim naglaskom na rad s mladim umjetnicima i lokalnom zajednicom, trajno izučavanje i promoviranje stvaralaštva Vjenceslava Richtera te interdisciplinarni centar za proučavanje konstruktivističke umjetnosti”- citat preuzet s [38].*

Uzorci boja Vjenceslava Richtera uzeti sa njegova rada "SIS 1" prikazanog na **Slici 7. 1.** Slika pripada ciklusu radova "Sistemsko slikarstvo", a nastala je 1974. godine. Izrađena je tehnikom ulja na platnu, a dimenzije slike su 150cm x 150 cm. Sa slike su uzeti uzorci žute, zelene i ljubičaste boje.



**Slika 7. 1** " SIS 1 " Preuzeto s [38].

## 7. 2 Julije Knifer

*“Julije Knifer (1924. – 2004.) još za vrijeme studija na Akademiji likovnih umjetnosti u Zagrebu (1951. – 1957.) istražuje likovni jezik kubizma kojim kreće prema posve apstraktnom izrazu. Član je neformalne grupe Gorgona, a djelovanje u njoj paralelno se odvija s njegovim otkrićem arhajske forme meandra do kojeg dolazi početkom 60-ih godina traganjem za krajnjom redukcijom svih izražajnih elemenata. Nazvao ju je anti-slikom, a ona postaje jedini motiv njegove umjetnosti koji ne napušta do kraja života. Meandar izvodi u bezbroj varijanti i u raznim tehnikama (od olovke, ulja na platnu, do kolaža i murala), najčešće u kontrastu crno-bijelo. Sudjeluje na prvoj izložbi Novih tendencija u Zagrebu 1961., ali duhovno ne pripada tom pokretu. Sedamdesetih godina već sudjeluje na bijenlima u São Paulu i Veneciji. Od početka 70-ih do kraja 80-ih često je radio i izlagao u Njemačkoj, a početkom 90-ih odlazi u Francusku (Sète, Nica) gdje će, nastanivši se u Parizu, boraviti do kraja života.”- citat preuzet s [38].*

Slike Julija Knifera danas su jedne od najviše krivotvorenih slika domaćih autora uopće te je zbog toga potrebno poznavati koje je materijale autor originalno koristio pri izradi svojih djela. Uzorci boja Julija Knifera uzeti su sa njegova rada “MNB” prikazanog na **Slici 7.2**. Slika na sebi ima prepoznatljiv motiv meandra u plavoj i crnoj boji, a nastala je 1970. godine. Izrađena je tehnikom akrilik, platno, a dimenzije slike su 89.7×109.6 cm. Sa slike su uzeti uzorci plave i crne boje.



**Slika 7. 2** "MNB". Preuzeto s [38].

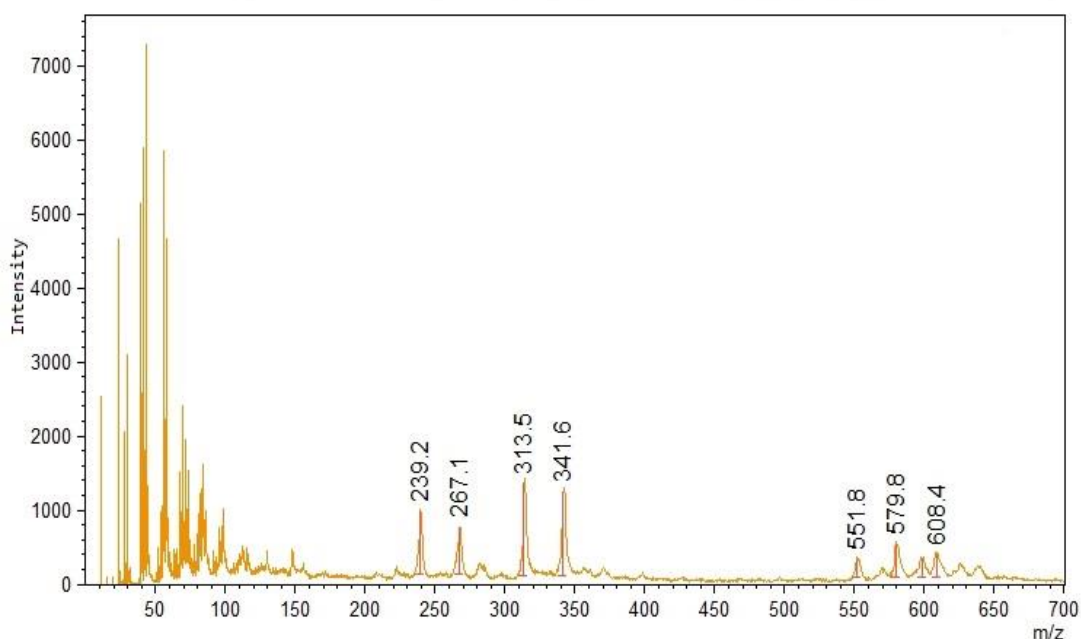
Analiza uzoraka boja sa spomenutih radova napravljena je pomoću nekoliko analitičkih metoda. Uzorci boja prvo su izmjereni MeV SIMS metodom u Laboratoriju za interakciju ionskih snopova na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu. U istom laboratoriju napravljena je elementna analiza uzoraka PIXE metodom. FTIR analiza uzoraka napravljena je u Hrvatskom restauratorskom zavodu u Zagrebu. Spektri preuzeti iz baze koji su poslužili za usporedbu nalaze se u prilogu. Uzorci su snimani tehnikom KBr pastile na spektrometru Agilent Cary 660.

Raman analiza uzoraka napravljena je na Institutu za fiziku u Zagrebu. Valna duljina monokromatske laserske zrake prilikom snimanja uzoraka iznosila je 532 nm.

Metode FTIR, Raman i PIXE korištene su zato jer se one inače standardno koriste u analizi pigmenata i veziva.

### 7. 3 Uzorci boja sa rada Vjenceslava Richtera

#### 7. 3. 1 Uzorak žute boje

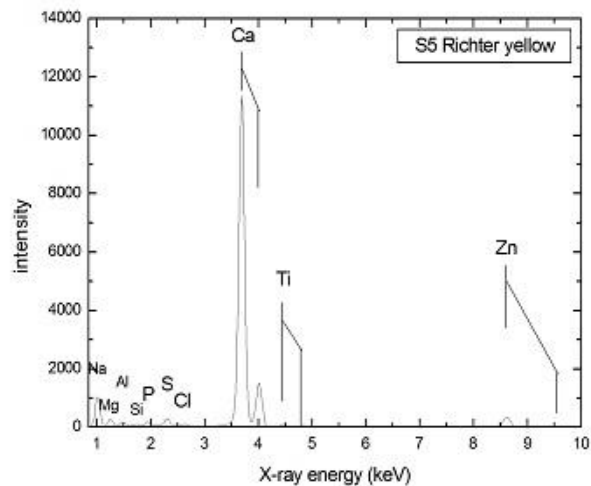
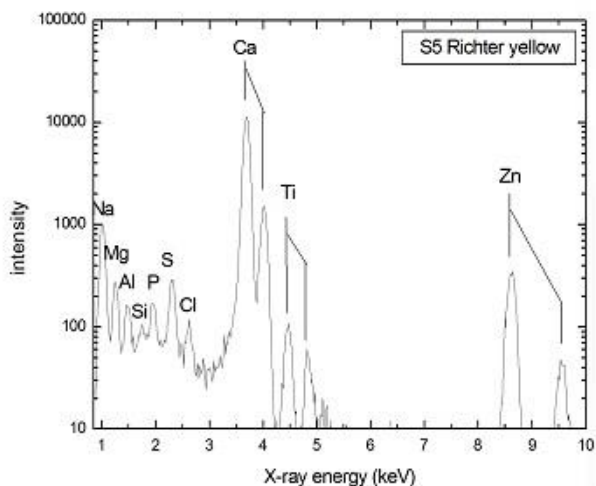


Slika 7.3 MeV SIMS spektar uzorka žute boje

Na slici je prikazan spektar uzorka žute boje snimljen MeV SIMS metodom. U spektru su označeni izraženiji vrhovi i njima odgovarajući  $m/z$  omjeri. Vrh na 267.1 se slaže sa vrhom pigmenta PY 3. U spektru pigmenta PY 3 uočen je vrh na 268.8 koji odgovara fragmentu  $[C_{10}H_7N_3O_4Cl]^+$ . Razlika mase potječe od gubitka jednog vodika. Glavni molekularni vrh od pigmenta PY3  $m/z$  394.6 nije uočen. Nadalje vrhovi 551.8, 579.8 i 608.4 odgovaraju diacil glicerolu koji je sastavni dio ulja i u boji je korišten kao vezivo. Ti podaci su uspoređeni sa podacima iz članka Keune and Boon koji su mjerili uzorke keV SIMS metodom koja je od masenih spektroskopija najbližnja MeV SIMS metodi.[ 39].

PIXE analizom određen je anorganski elementni sastav, a rezultati se nalaze u **Tablici 7.1.**



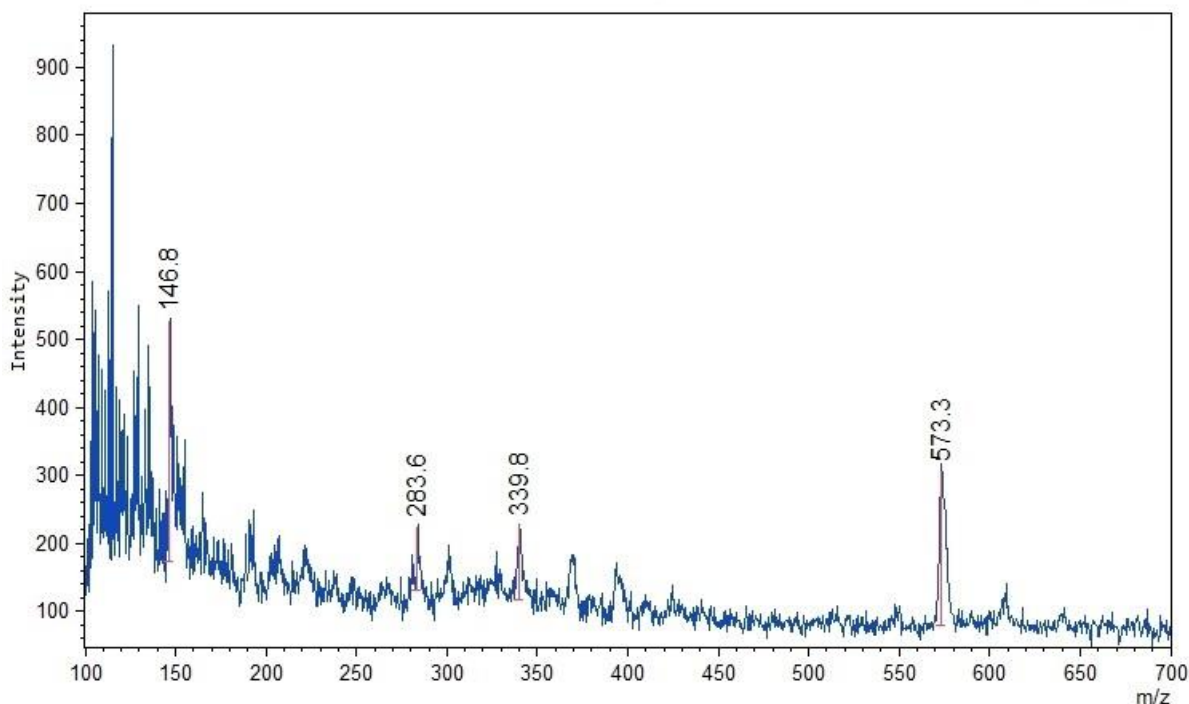


Slika 7.4 Spektri uzorka žute boje dobiveni PIXE analizom

Tablica 7.1 Rezultati analize PIXE mjerenja

	Raman	FTIR	microPIXE	PIXE
<b>Richter, žuta boja</b>	/	/	Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ca, Ti, Zn	Na, Mg, Al, Si, S, Cl, Ca, Zn ( <0,1 at. %Fe, Sr, Pb )

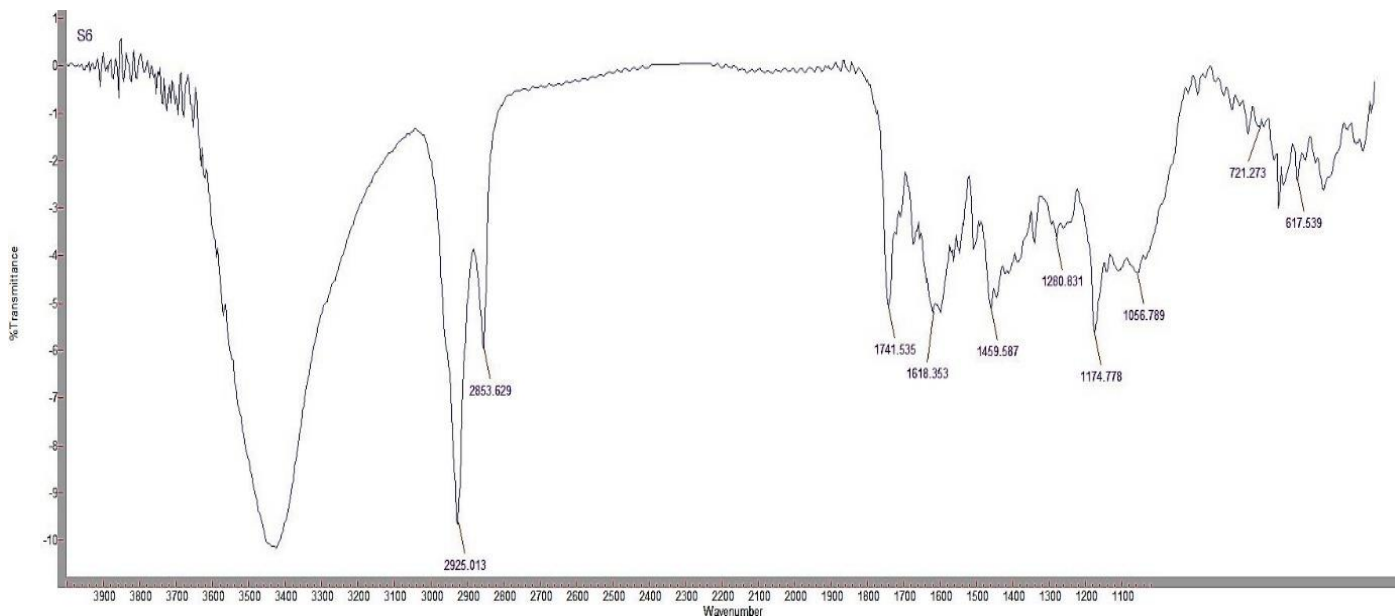
### 7. 3. 2 Uzorak zelene boje



Slika 7. 5 MeV SIMS spektar uzorka zelene boje

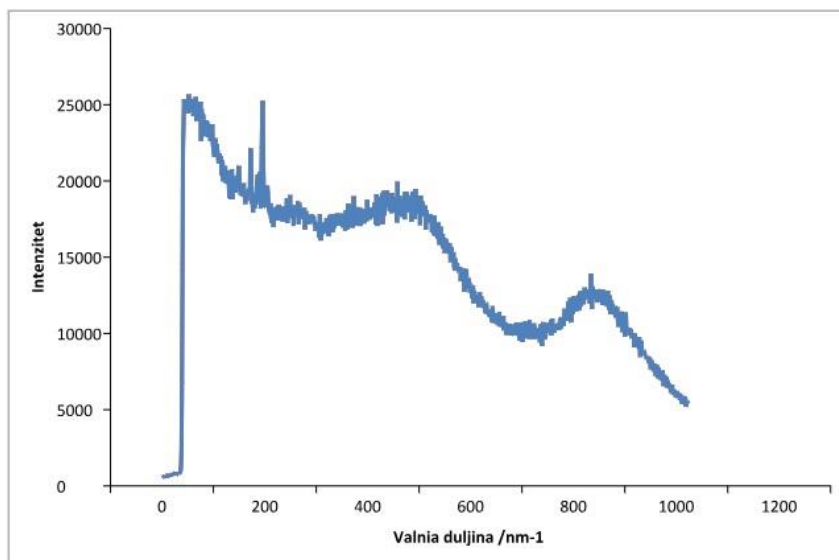
Na **Slici 7. 5** je prikazan spektar uzorka zelene boje snimljen MeV SIMS metodom. U spektru su označeni izraženiji vrhovi i njima odgovarajući  $m/z$  omjeri. Vrh na 573.3 se slaže s vrhom pigmenta PB15:1. U spektru pigmenta PB15:1 uočen je vrh na 575.1 koji odgovara strukturi molekularnog iona  $[M]^+$ . Pretpostavljamo da mala razlika u masama potječe od gubitka dva vodika, a može i dolaziti kao posljedica pomaka spektra zbog nabijanja uzorka ( dolazi do male promjene ekstrakcijskog potencijala ).

Uspoređivanjem spektra dobivenog pomoću FTIR mjerenja sa već postojećim bazama uspostavljeno je da se u uzorku boje nalazi ulje koje je korišteno kao vezivo. Na **Slici 7. 6** prikazan je spektar uzorka zelene boje dobivenim FTIR analizom.



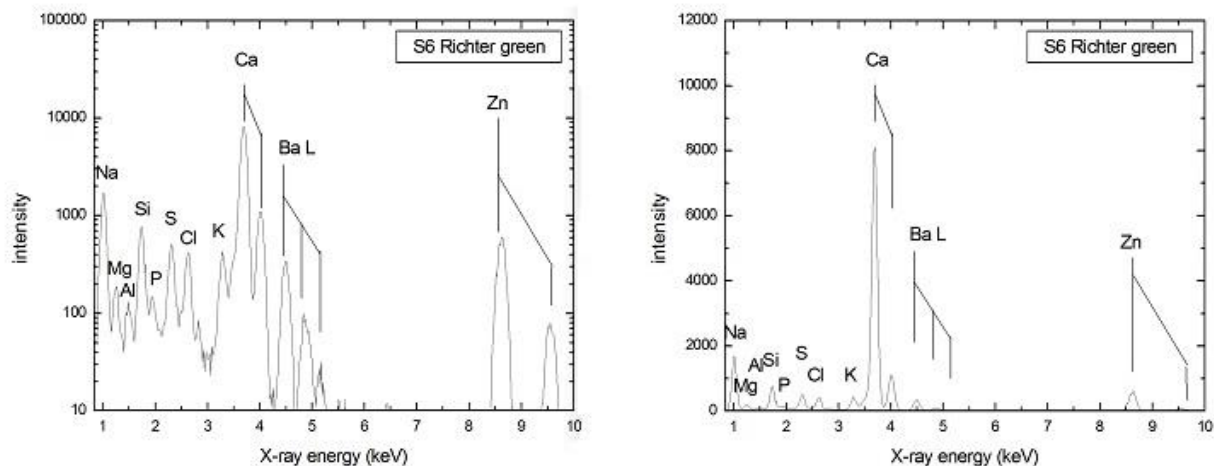
**Slika 7. 6** Spektar uzorka zelene boje dobiven FTIR analizom

Uspoređivanjem spektra uzorka dobivenog Raman analizom s već postojećim bazama potvrđeno je da se radi o ftalocijaninu. Spektar uzorka dobiveni pomoću Ramana analize prikazan je na **Slici 7. 7**.



**Slika 7. 7** Spektar uzorka zelene boje dobiven Raman analizom

PIXE analizom određen je anorganski elementni sastav. Na **Slici 7. 8** prikazan je spektar dobiven PIXE analizom uzorka, a rezultati se nalaze u **Tablici 7. 2**

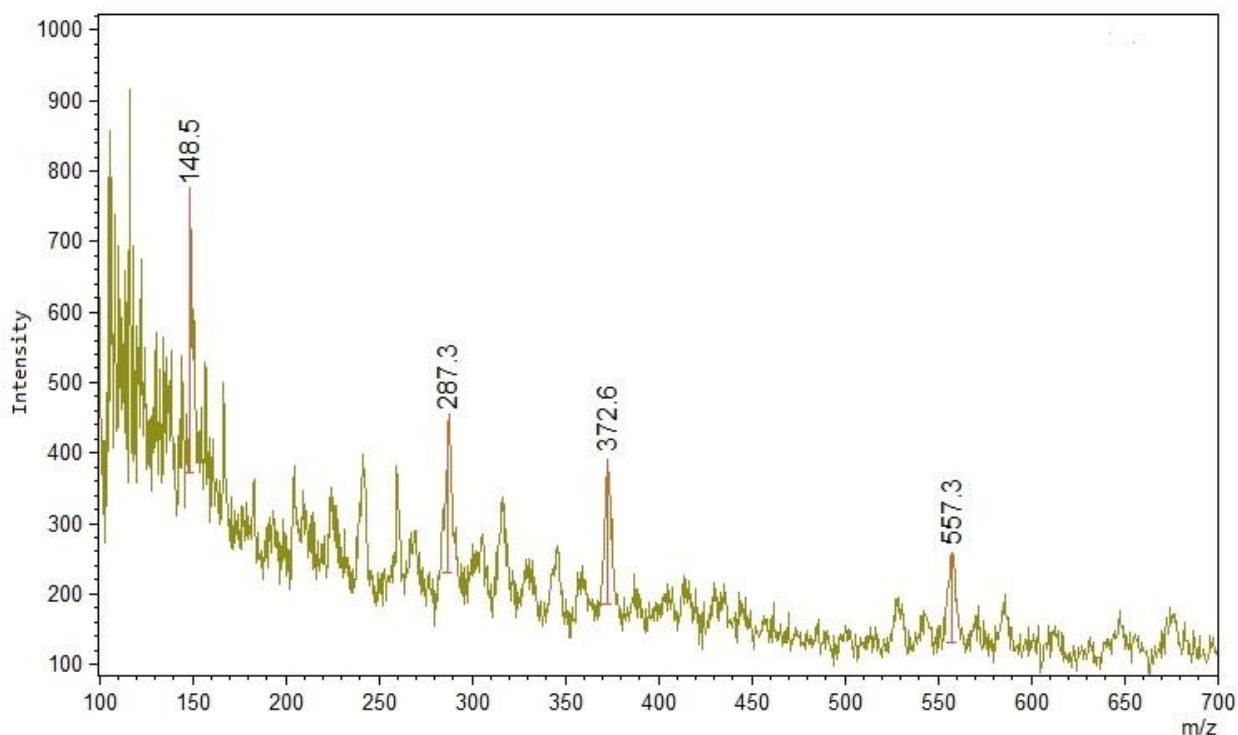


**Slika 7.8** Spektri uzorka zelene boje dobiveni PIXE analizom

**Tablica 7. 2** Rezultati analize PIXE mjerenja

	Raman	FTIR	microPIXE	PIXE
<b><i>Richter, zelena boja</i></b>	ftalocijanin	ulje	Na, Mg, Al, Si, S, Cl, Ca, Zn ( <0,1 at. %Fe, Sr, Pb	Na, Mg, Al, Si, S, Cl, Ca, Ti , Zn, Ba( <0,1 at. %K, Fe,Cu, Sr, Pb)

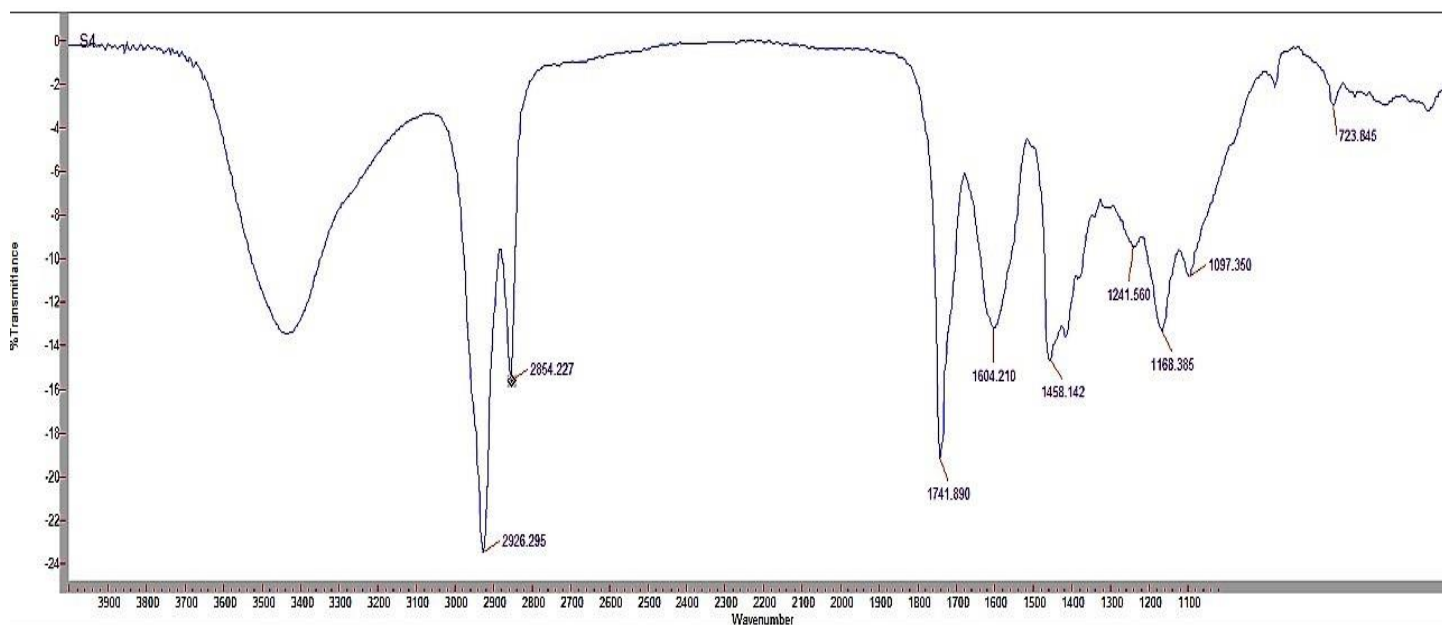
### 7. 3. 3 Uzorak ljubičaste boje



Slika 7. 9 MeV SIMS spektar uzorka ljubičaste boje

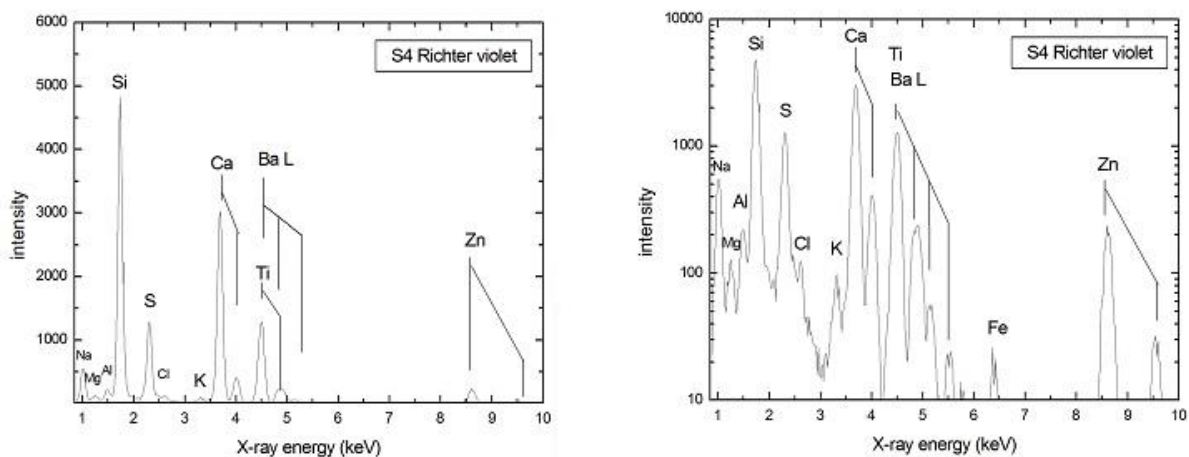
Na slici je prikazan spektar uzorka ljubičaste boje snimljen MeV SIMS metodom. U spektru su označeni izraženiji vrhovi i njima odgovarajući  $m/z$  omjeri. Vrh na 287.3 se slaže s vrhom pigmenta PR112. U spektru pigmenta PR112 uočen je vrh na 286.2, a razlika u masama potječe od gubitka vodika. Pretpostavljamo da je ljubičasta nastala korištenjem crvenog pigmenta PR112.

Uspoređivanjem spektra dobivenog pomoću FTIR mjerenja s već postojećim bazama uspostavljeno je da se u uzorku boje nalazi ulje kao vezivo. Na Slici 7. 10 je prikazan spektar uzorka ljubičaste boje dobivenim FTIR analizom.



**Slika 7. 10** Spektar uzorka ljubičaste boje dobiven FTIR analizom

PIXE analizom određen je anorganski elementni sastav. Na **Slici 7. 11** prikazan je spektar dobiven PIXE analizom uzorka, a rezultati se nalaze u **Tablici 7. 3**.



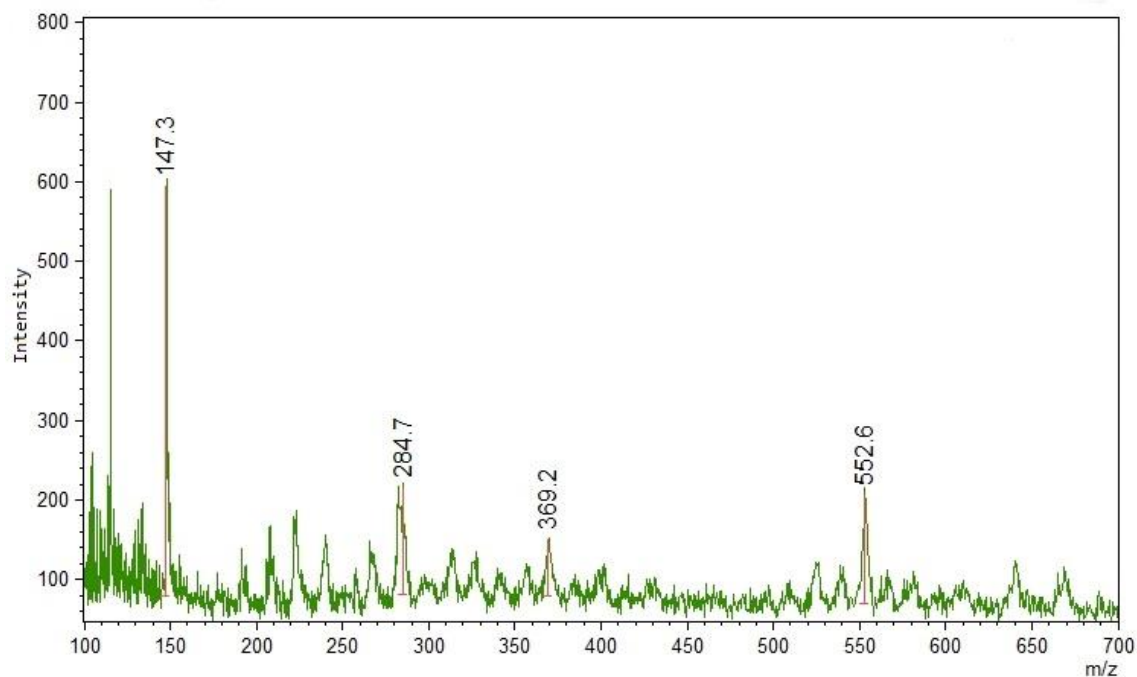
**Slika 7. 11** Spektari uzorka ljubičaste boje dobiveni PIXE analizom

**Tablica 7.3** Rezultati analize PIXE mjerenja

	Raman	FTIR	microPIXE	PIXE
<b><i>Richter, ljubičasta / boja</i></b>		ulje	Na, Mg, Al, Si, S,Cl, K, Ca, Ti, Ba, Fe, Zn	Na, Mg, Al, Si, S,Cl, K, Ca, Ti, Ba, Fe, Zn ( <0,1 at. % Cu, Sr, Pb

## 7. 4 Uzorci boja Julija Knifera

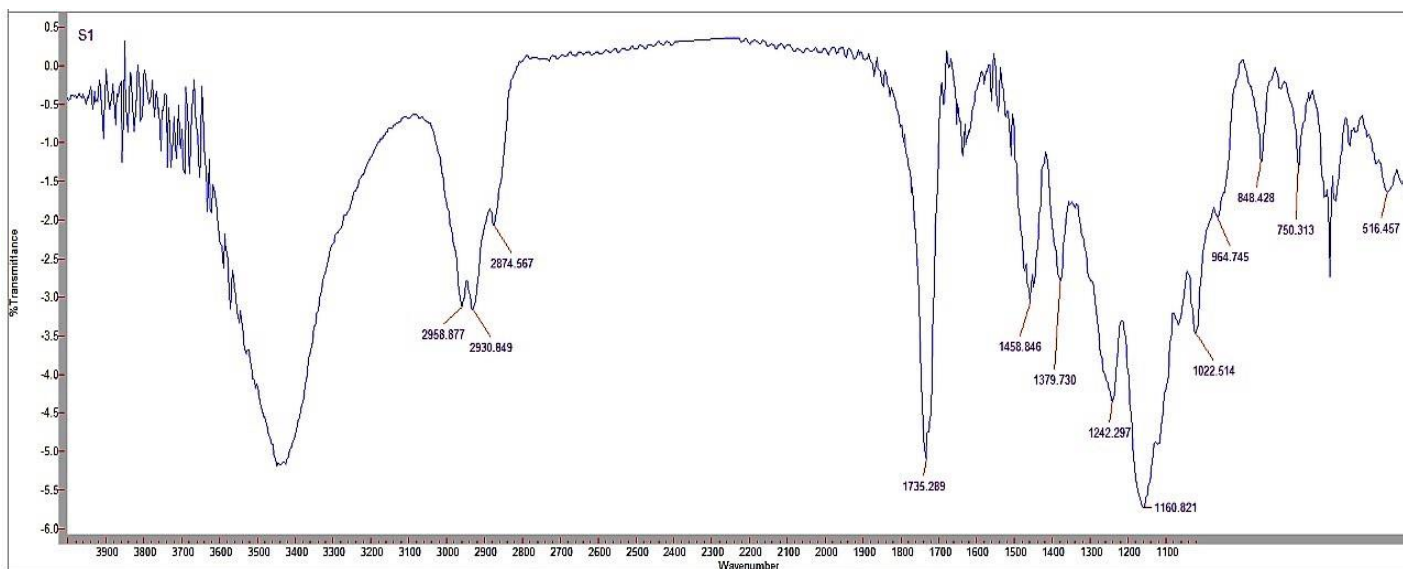
### 7. 4. 1 Uzorak plave boje



Slika 7. 12 MeV SIMS spektar uzorka plave boje

Na **Slici 7. 12** je prikazan spektar uzorka plave boje snimljen MeV SIMS metodom. U spektru su označeni izraženiji vrhovi i njima odgovarajući  $m/z$  omjeri od kojih je samo jedan identificiran MeV SIMS metodom i usporedbom s drugim pigmentima. Uspoređivanjem spektra dobivenog pomoću FTIR mjerenja s već postojećim bazama uspostavljeno je da se u uzorku boje nalazi akril kao vezivo. Na **Slici 7. 13** je prikazan spektar uzorka plave boje dobivenim FTIR analizom.

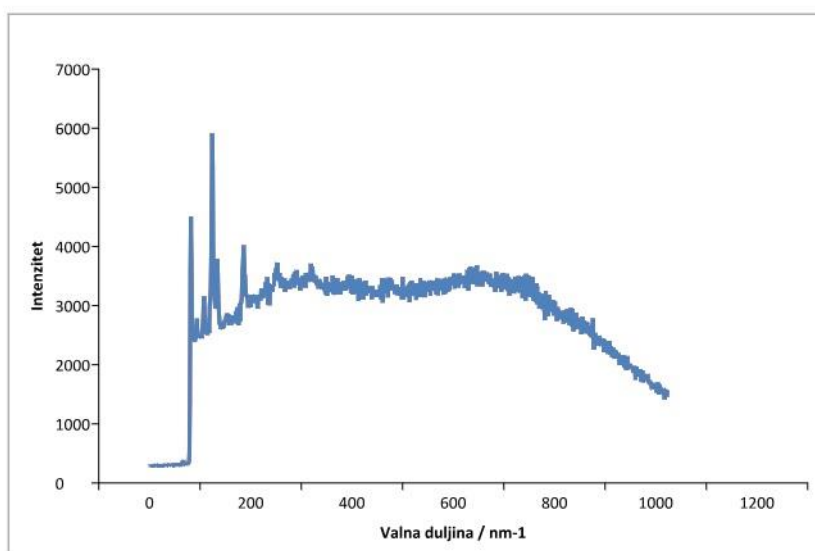




**Slika 7. 13** Spektar uzorka plava boje dobiven FTIR analizom

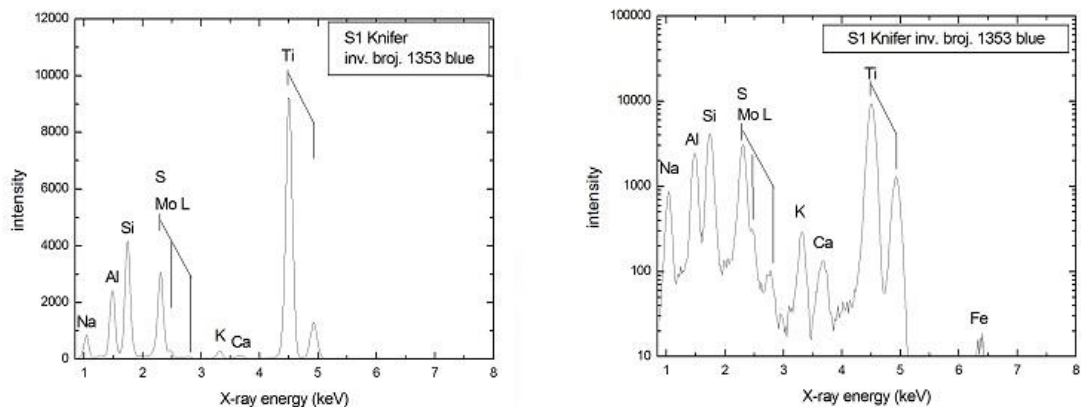
Obzirom da je pomoću FTIR analize uzorka ustanovljeno da je kao vezivo korišteno akril te je vrh koji odgovara omjeru  $m/z$  147. 3 u MeV SIMS spektru uzorka uspoređen s MeV SIMS spektrom akrilnog veziva točnije sa vrhovima plextola. Uočena je podudarnost s vrhom čiji je  $m/z$  omjer 147.3.

Uspoređivanjem spektra uzorka dobivenog Raman analizom s već postojećim bazama potvrđeno je da se radi o ultramarinu  $[\text{Na}_8-10\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_2-4\text{Na}]$ . Spektar uzorka dobiven pomoću Ramana analize prikazan je na **Slici 7. 14**.



**Slika 7. 14** Spektar uzorka plave boje dobiven Raman analizom

PIXE analizom određen je anorganski elementni sastav i on se poklapa s kemijskom formulom ultramarina. Na **Slici 7. 15** prikazan je spektar dobiven PIXE analizom uzorka, a rezultati se nalaze u **Tablici 7. 4**.

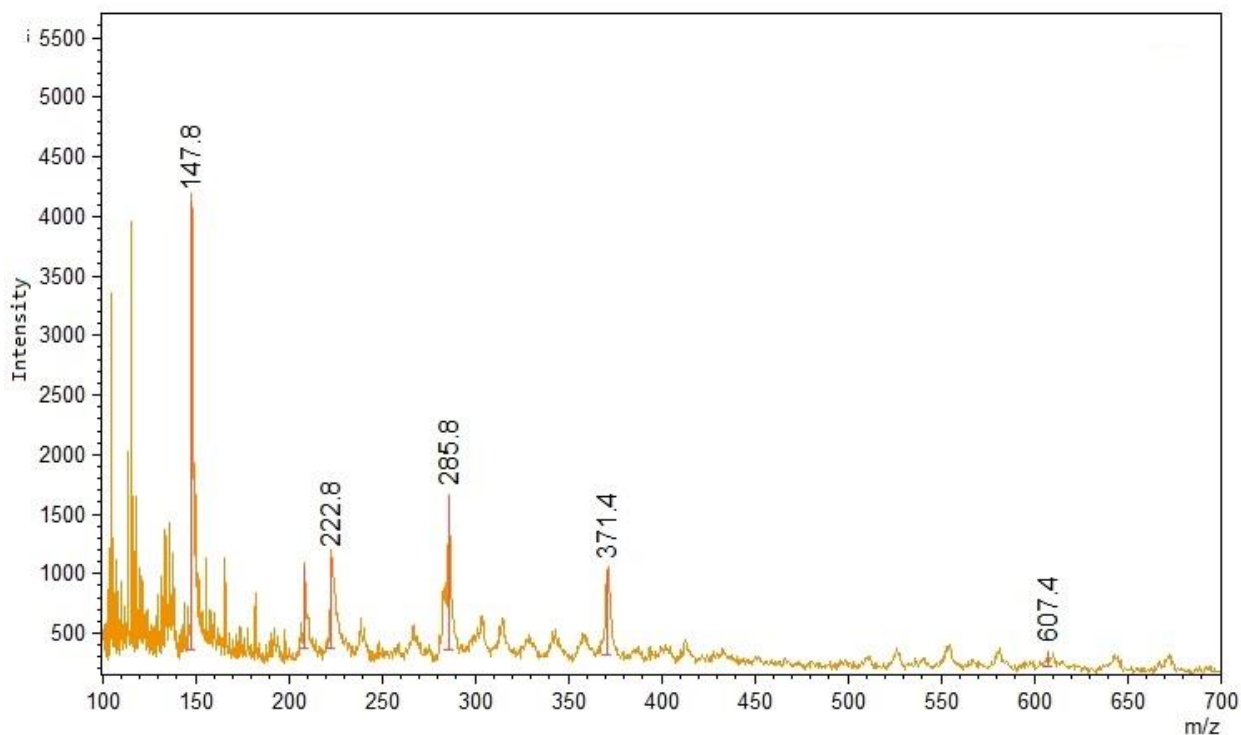


**Slika 7. 15** Spektri uzorka plave boje dobiveni PIXE analizom

**Tablica 7. 4** Rezultati analize PIXE mjerenja

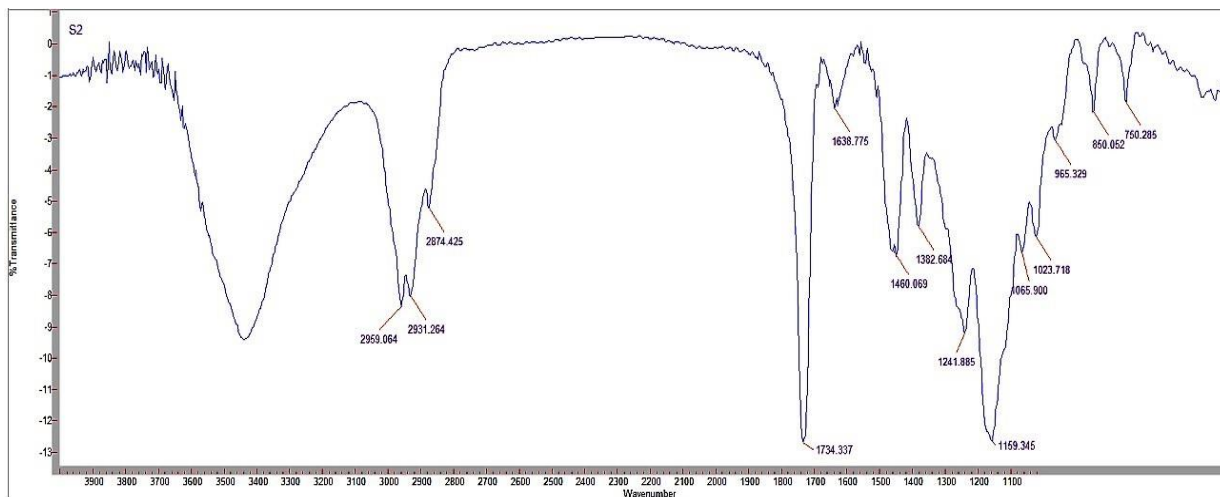
	Raman	FTIR	microPIXE	PIXE
<b><i>S1 ( Knifer, plava boja)</i></b>	Ultramarin ( <b>Na<sub>8</sub>- 10Al<sub>6</sub> Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub> S<sub>2</sub>-4Na</b> )	akril	Al, Si, S, K Ca, Ti, Fe	Na, Mg, Al, Si, S, K Ca, Ti, Fe

#### 7. 4. 2 Uzorak crne boje



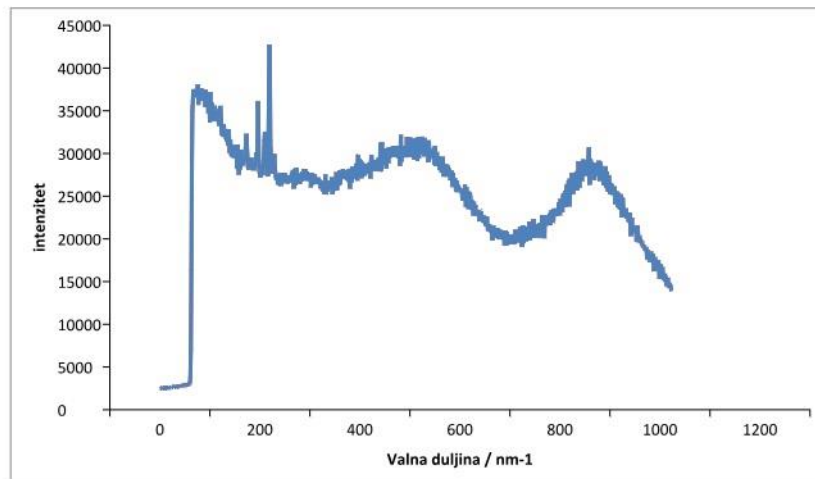
**Slika 7.16** MeV SIMS spektar uzorka crne boje

Na **Slici 7.16** je prikazan spektar uzorka crne boje snimljen MeV SIMS metodom. U spektru su označeni izraženiji vrhovi i njima odgovarajući  $m/z$  omjeri. Vrh na 607.4 se slaže s vrhom pigmenta ftalocijanina PB15:1. U spektru pigmenta PB15:1 uočen je vrh na 609.1  $[M+Cl-H]^+$ , a razlika u masama potječe od gubitka dva vodika. Uspoređivanjem spektra dobivenog pomoću FTIR mjerenja s već postojećim bazama uspostavljeno je da se u uzorku boje nalazi akril kao vezivo. Na **Slici 7.17** je prikazan spektar uzorka crne boje dobivenim FTIR analizom.



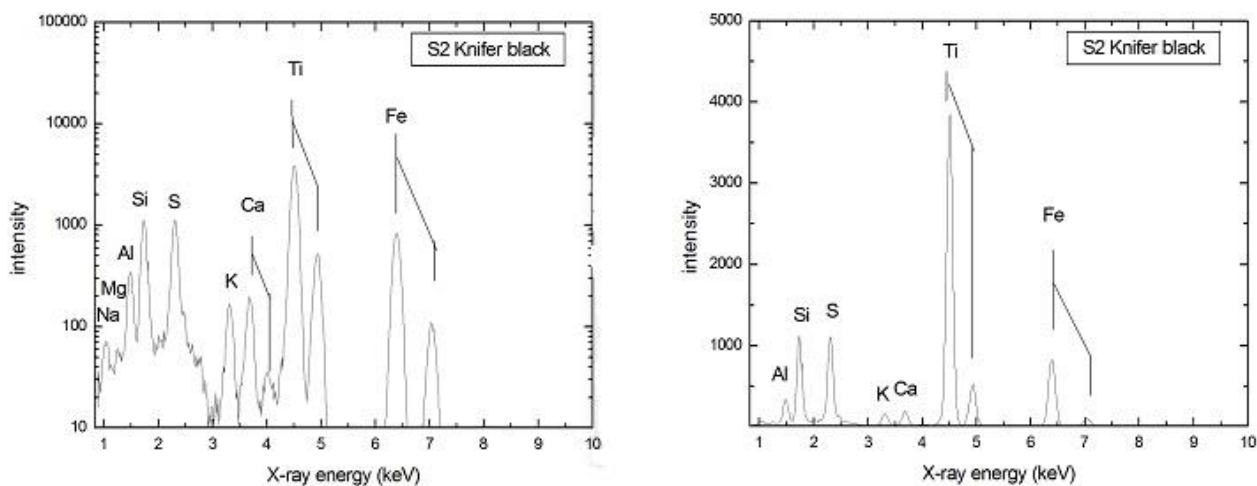
**Slika 7.17** Spektar uzorka crne boje dobiven FTIR analizom

Obzirom da je pomoću FTIR analize uzorka ustanovljeno da je kao vezivo korišten akril vrh koji odgovara omjeru  $m/z$  147. 8 u MeV SIMS spektru uzorka uspoređen je s MeV SIMS spektrom akrilnog veziva tj. plectola. Uočena je podudarnost s vrhom čiji je  $m/z$  omjer 147.3. Uspoređivanjem spektra uzorka dobivenog Raman analizom s već postojećim bazama potvrđeno je da se radi o ftalocijaninu, ali ne i o kojem točno ftalocijaninskom pigmentu. Iako se radi o uzorku crne boje, a ftalocijanin spada u kategoriju plavih pigmenata pretpostavljamo da uzorak crne boje u sebi sadrži plavu. Spektar uzorka dobivenim pomoću Ramana analize prikazan je na **Slici 7.18**



**Slika 7.18** Spektar uzorka crne boje dobiven Raman analizom

PIXE analizom određen je anorganski elementni sastav. Na **Slici 7.19** prikazan je spektar dobiven PIXE analizom uzorka, a rezultati se nalaze u **Tablici 7.5**.



**Slika 7.19** Spektri uzorka crne boje dobiveni PIXE analizom

**Tablica 7.5** Rezultati analize PIXE mjerenja

	Raman	FTIR	microPIXE	PIXE
<b><i>S2 (Knifer, crna boja)</i></b>	ftalocijanin	akril	Al, Si, S, K, Ca, Ti, Fe	Na, Al, Si, S, Ca, Ti, Fe ( možda Pb <sub>11</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>2</sub> )

## 8. Zaključak

U ovom radu po prvi put izvršena su mjerenja čistih sintetskih organskih pigmenata korištenjem MeV SIMS metode. Za ovaj diplomski rad napravljena je selekcija od 11 pigmenata i to: plavi (PB15:1) i zeleni (PG7) ftalocijanin, crveni (PR112, PR170) naftol As, crveni (PR254, PR255, PR264) i narančasti (PO73) DPP, ljubičasti (PV19) kinakridon, i žuti (PY3 i PY74) monoazo pigmenti. U svim slučajevima metoda MeV SIMS bila je uspješna u određivanju cijelih molekula proučavanih pigmenata. Također za sve čiste pigmente identificirani su glavni fragmenti koji se mogu vidjeti u masenom spektru. Dobivena baza predstavlja početak izrade veće baze podataka masenih spektara dobivenih MeV SIMS metodom, koja će se moći u budućnosti koristiti za primjenu u forenzici i restauraciji umjetnina.

Sa dvije slike koje se nalaze u fundusu Muzeja suvremene umjetnosti u Zagrebu, «SIS 1» Vjenceslava Richtera i «MNB» Julija Knifera, uzeti su uzorci koji su, osim sa MeV SIMS metodom, izmjereni također pomoću tri dodatne metode: FTIR, Raman i PIXE. Te tri metode izabrane su zato što se standardno koriste u identifikaciji sastava boja na umjetničkim dijelima. Te metode također služe kao predselekcija za izdvajanje uzoraka s anorganskim od uzoraka s organskim pigmentima koji se onda mogu mjeriti MeV SIMS metodom. Analizom uzoraka boja snimljenih pomoću svih navedenih metoda te korištenjem izrađene baze čistih pigmenata uspjeli smo odrediti djelomično sastav boja u ispitivanim uzorcima. Rezultati svih metoda nalaze se u

**Tablici 8. 1**

**Tablici 8. 1** Rezultati analize uzorka boja pomoću svih metoda

	<b>MeV SIMS</b>	<b>Raman</b>	<b>FTIR</b>	<b>microPIXE</b>	<b>PIXE</b>
Richter, žuta	Pigment: PY3 Vezivo: diacil glicerol	/	/	Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ca, Ti, Zn	Na, Mg, Al, Si, S, Cl, Ca, Zn ( <0,1 at. %Fe, Sr, Pb
Richter, zelena	Pigment: PB15:1	ftalocijanin	ulje	Na, Mg, Al, Si, S, Cl, Ca, Zn ( <0,1 at. %Fe, Sr, Pb	Na, Mg, Al, Si, S, Cl, Ca, Ti , Zn, Ba( <0,1 at. %K, Fe,Cu, Sr, Pb)
Richter, ljubičasta	Pigment: PR112	/	ulje	Na, Mg, Al, Si, S,Cl, K, Ca, Ti, Ba, Fe, Zn	Na, Mg, Al, Si, S,Cl, K, Ca, Ti, Ba, Fe, Zn ( <0,1 at. % Cu, Sr, Pb
Knifer, plava	Vezivo: plectol	ultramarin	akril	Al, Si, S, K Ca, Ti, Fe	Na, Mg, Al, Si, S, K Ca, Ti, Fe
Knifer, crna	Vezivo: plectol	ftalocijanin	akril	Al, Si, S, K, Ca, Ti, Fe	Na,Al, Si, S,Ca, Ti, Fe ( možda Pbk 11 Fe <sub>3</sub> O <sub>2</sub>

## 9. Metodički dio

### 9.1 Povijesni pregled

Prvo otkriće radioaktivnosti pripisuje se francuskom fizičaru Henriju Becquerelu koji je izvodio pokuse s fluorescentim mineralima pomoću kojih je ispitivao svojstva X-zraka. Prvobitna pretpostavka je bila ta da će uranijeve soli izlaganjem sunčevim zrakama apsorbirati sunčevu energiju te emitirati X-zrake. Položio je soli na fotografski papir koji je umotao u crni, neprozirni papir te ih izložio sunčevim zrakama. Razvijene slike imale su obrise kristala te je Becquerelu to ukazivalo na istinitost njegove pretpostavke.

U nastojanju da izvede što veći broj pokusa kako bi potvrdio svoju teoriju ispriječile su se vremenske prilike te je aparaturu odložio na mjesto gdje nije bila direktno izložena sunčevim zrakama. Nakon kraćeg vremena izvadio je film iz papira i uočio da su slike bile jednako jasne i oštre kao kada je aparatura bila izložena sunčevim zrakama. Dolazi do zaključka da su soli emitirale zračenje bez apsorpcije ikakve vanjske energije poput sunčevih zraka iz prvotne pretpostavke.

U početku je smatrao da otkrivene zrake imaju puno sličnosti sa X-zrakama. X-zrake mogu nastati na dva načina. Prvi način je fluorescencija gdje jedan elektron izbacuje drugi iz unutarnje orbitale, a potom elektron s više energetske razine prelazi u tu energetsku razinu pri čemu se emitira X-zraka. Drugi način je usporavanje elektrona pri čemu se njegova kinetička energija pretvara u zračenje tj. X-zrake. To se postiže u rendgenskoj cijevi ispunjenoj vakuumom. Elektroni se pomoću visokog napona ubrzavaju s užarene katode koja se nalazi unutar vakuuma te se zabijaju u metu tj. anodu gdje im se sva kinetička energija pretvara u X-zračenje. X-zrake su neutralne te ih magnetsko i električno polje ne zakreću.

U svojim daljnim pokusima Becquerel je primjetio da se njegove zrake ipak zakreću pod utjecajem magnetska polja što je ukazivalo na to da otkrivene zrake i X-zrake nisu posve iste prirode. Zajednička karakteristika im je da ioniziraju tvari i nakon dužeg izlaganja oštećuju žive stanice. Istraživanjem pojave radioaktivnosti bavili su se poljska znanstvenica Marie Sklodowska

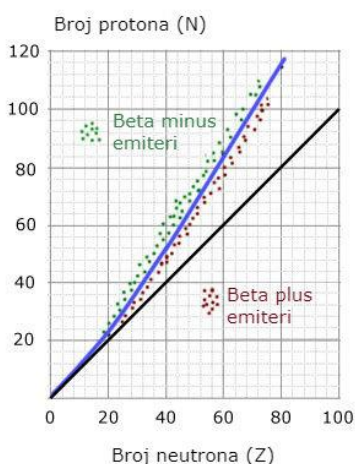
Curie i njezin suprug, francuski znanstvenik, Pierre Curie. Proučavali su uranijeve zrake te su otkrili kako izmjeriti intenzitet radioaktivnosti. Ona prva upotrebljava termin "radioaktivnosti" kako bi opisala novi fenomen. U daljnim istraživanjima otkrivaju nove kemijske elemente: polonij, radij i torij. 1903. godine Maria, Pierre i Henri dobivaju Nobelovu nagradu iz fizike za svoja otkrića u području radioaktivnosti. 1911. godine Maria dobiva Nobelovu nagradu iz kemije za otkriće dva nova kemijska elementa. [40]



## 9. 2 Radioaktivni raspad

U prirodi postoje stabilne i nestabilne atomske jezgre . Nestabilne atomske jezgre se spontano raspadaju tako da izbacuju bilo čestična zračenja (alfa, beta) ili fotonsko gama zračenje, čime prelaze u energetski povoljnija stanja. Pod radiokativnim raspadom smatramo proces gdje radionuklid tj. radioaktivni izotop nekog elementa prelazi iz energetski nestabilnog stanja u stabilnije ili potpuno stabilno stanje. Ako raspad uključuje prvo emisiju čestice koja ima višak energije tada se jezgra koja ostaje u pobuđenom stanju oslobađa viška energije emitiranjem jednog ili više kvanta elektromagnetskog zračenja i pritom prelazi u osnovno stanje. Jezgra se može naći u metastabilnom stanju koje podrazumijeva to da se jezgra duže vremena nalazi u pobuđenom stanju i da do emisije elektromagnetskog zračenja ne dolazi odmah.

U unutrašnjosti atomske jezgre jaka nuklearna sila stabilne atomske jezgre drži na okupu te djeluje samo između najbližih susjeda. Kako raste broj protona u jezgri između kojih djeluje odbojna elektrostatska sila, a da bi jezgra ostala stabilna, mora rasti i broj neutrona. Ako je omjer broja neutrona i protona odgovarajući jezgra je stabilna, u protivnom se raspada u procesu radioaktivnosti. U prirodi se nuklidi grupiraju u uskom području oko zamišljene crte nazvane „linija stabilnosti“ ( **Slika 9. 1.**).



**Slika 9.1** Linija stabilnosti. Preuzeto i prilagođeno prema [42].

Za lakše elemente ona se poklapa s  $N \approx Z$  jer je broj protona i neutrona približno jednak, a za teže elemente omjer broja neutrona i protona je približno 1,6. Linija stabilnosti završava s bizmutom ( $Z=83$ ). Iznad 83 protona u jezgri daljnje povećanje broja neutrona ne može održati stabilnost jezgre. U takvim elementima energija povezana s neutronima je van ravnoteže s energijom povezanom s protonima te dolazi do raspada nuklida čime nastaju nove jezgre. [41]

Radioaktivnim raspadom jezgra može emitirati  $\alpha$ -česticu, odnosno jezgru helija  $4\text{He}$  koja

se sastoji od dva protona i dva neutrona. Proces u kojem dolazi do emitiranja  $\alpha$ -čestice naziva se  $\alpha$ -raspad. Osim  $\alpha$ -raspada postoji i raspad u kojem jezgra emitira elektrone ili pozitrone. Takav raspad se naziva  $\beta$ -raspad. Prilikom  $\alpha$ -raspada i  $\beta$ -raspada jezgra jednog elementa pretvara se u jezgru nekog drugog elementa. Kada se novonastala jezgra nađe u pobuđenom stanju, ona može zračiti i karakteristične zrake. Te zrake se zovu  $\gamma$ -zrake, a takav proces u kojem dolazi do prelaska jezgre u osnovno stanje emisijom  $\gamma$ -zraka, naziva se  $\gamma$ -raspad.

### 9.3 Zakon radioaktivnog raspada

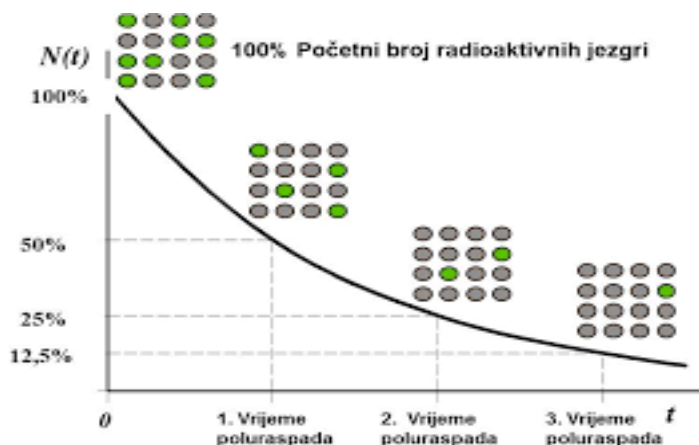
Radioaktivni raspad je statističke prirode što znači da se ne može točno predvidjeti kada će se pojedina radioaktivna jezgra raspasti, niti se na proces raspada može utjecati. Međutim nakon određenog vremena  $t$  može se izračunati broj jezgri koje će se raspasti. Sa  $N_0$  označimo broj radioaktivnih jezgri u uzorku u početnom trenutku, a s  $N(t)$  broj neraspadnutih radioaktivnih jezgri nakon proteka vremena  $\Delta t$ .  $\Delta N$  predstavlja broj raspadnutih jezgri nakon vremena  $t$ . Broj raspadnutih jezgri nakon vremena  $t$ , proporcionalan je broju neraspadnutih jezgri, proteku vremena  $t$  i konstanti raspada radioaktivnog izvora  $\lambda$ .

$$\Delta N = -\lambda \cdot N \cdot \Delta t \quad 9.3.1$$

$\lambda$  ima karakterističnu vrijednost za svaki radionuklid, a mjerna jedinica je  $s^{-1}$ . Konstanta raspada daje informaciju o vjerojatnosti da će se bilo koji individualni atom raspasti u jedinici vremena. Na primjer, ako je konstanta raspada  $\lambda = 10^{-2} s^{-1}$ , to znači da će se svake sekunde vjerojatno raspasti 1% atoma u uzorku. Negativan predznak u jednadžbi (9.3.1) znači da tijekom vremena broj radioaktivnih atoma opada. Zakon radioaktivnog raspada može se napisati u eksponencijalnom obliku:

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad 9.3.2$$

Na **Slici 9. 2** prikazan je grafički prikaz radiokativnog raspada.[43]



**Slika 9. 2** Graf funkcije radioaktivnog raspada. Preuzeto s [44].

#### 9. 4 Vrijeme poluživota

S obzirom da se ne raspadaju sve jezgre jednakom brzinom definiramo veličinu koja se naziva vrijeme poluraspada ili poluživota pomoću koje možemo zaključiti hoće li se jezgre raspasti brže ili sporije. Vrijeme poluraspada označava se s  $T_{1/2}$  te se definira kao vrijeme koje je potrebno da bi se raspala polovica prisutne količine nuklida. Prema tome vrijedi:

$$N = \frac{N_0}{2} \quad 9. 4. 1$$

Uvrštavanjem izraza (9. 4. 1) u izraz (9. 3. 2) proizlazi:

$$\frac{N_0}{2} = N_0 e^{-\lambda t} \quad 9. 4. 2$$

te sređivanjem izraza (9. 4. 2) dobiva se:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad (9. 4. 3)$$

Izraz (9. 4. 3) je poveznica vremena poluživota nuklida i konstante raspada.

Radioactive nuclide	Nuclide notation	Half-life
Lithium-8	${}^8_3\text{Li}$	0.838 s
Krypton-89	${}^{89}_{36}\text{Kr}$	3.16 minutes
Sodium-24	${}^{24}_{11}\text{Na}$	15 hours
Iodine-131	${}^{131}_{53}\text{I}$	8 days
Cobalt-60	${}^{60}_{27}\text{Co}$	5.27 years
Radium-228	${}^{226}_{88}\text{Ra}$	1600 years
Uranium-235	${}^{235}_{92}\text{U}$	703 million years

**Slika 9.3** Usporedba vremena poluživota za nekoliko različitih nuklida. Preuzeto s [45].

### 9.5 Aktivnost uzorka

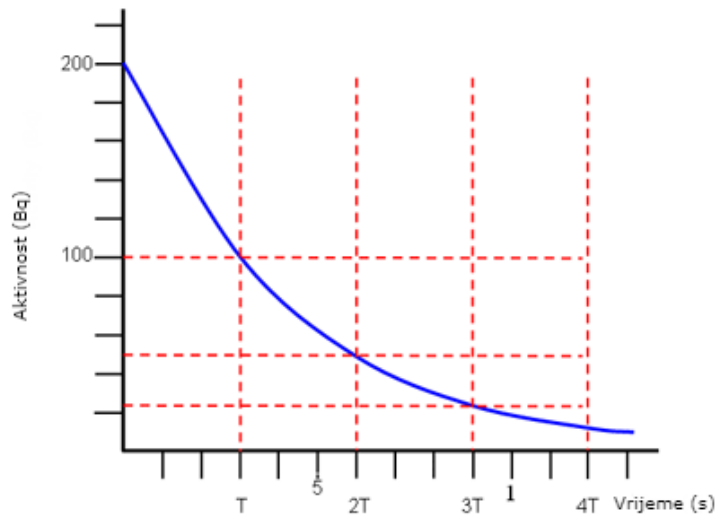
Broj raspada koji se dogodi u jedinici vremena je zapravo brzina raspada i to se definira kao aktivnost ( $A$ ) nekog uzorka.

$$A = \frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (9.5.1)$$

Jednadžba (9.5.1) može se zapisati i u drugom obliku:

$$A = A_0 e^{-\lambda t} \quad (9.5.2)$$

gdje  $A_0$  predstavlja početnu aktivnost tj. aktivnost u trenutku  $t=0$ . Mjerna jedinica za aktivnost jest Bekerel (Bq) te vrijedi  $\text{Bq} = \text{s}^{-1}$ . Jedan bekerel jest jedan raspad u jednoj sekundi i ne predstavlja veliku aktivnost. U prirodi postoje radioaktivni izvori čija je aktivnost  $A = 10^6 \text{ Bq}$ , a u različitim medicinskim terapijama u kojima se koristi zračenje aktivnost može biti i  $A = 100 \text{ GBq}$



**Slika 9. 4** Smanjenje aktivnosti izvora u vremenu. Preuzeto i prilagođeno prema [46].

### 9. 6 Određivanje starosti uzorka pomoću koncentracije izotopa ugljika u organizmu

Sav organski materijal u biosferi obilježen je radioaktivnim izotopom ugljika  $^{14}\text{C}$ , a njegova koncentracija u živom organizmu je stalna jer je organizam čitavo vrijeme podvrgnut izmjeni tvari te se raspadnuti izotop  $^{14}\text{C}$  neprestano nadoknađuje novim. Kada nastupi smrt izmjena prestaje te koncentracija izotopa  $^{14}\text{C}$  u organizmu prestaje biti stalna, točnije, smanjuje se prolaskom vremena prema zakonu radiokativnog raspada. Vrijeme poluživota izotopa  $^{14}\text{C}$  je 5730 godina, što znači da je najveća moguća starost koja se može odrediti ovom metodom oko 60 000 godina. Obzirom da nam je vrijeme poluživota izotopa  $^{14}\text{C}$  poznato korištenjem jednadžbi (9. 4. 2) i (9. 4. 3), uz pretpostavku da je poznata količina preostalog izotopa u uzorku, može se odrediti starost uzorka.

### **9. 7 Nastava fizike**

Učenje fizike zahtijeva visok intelektualni angažman te sama nastava tj. struktura sata treba biti takva da omogućava aktivno učenje fizike što podrazumijeva konstantan učenički angažman tokom sata. Interaktivna istraživački usmjerena nastava potiče aktivno učenje fizike i to na način da učenici bivaju neprestano uključeni u sat bilo kroz interakciju sa nastavnikom ili drugim učenicima. Interakcija se ostvaruje korištenjem različitih nastavnih metoda poput vodene rasprave, izvođenjem demonstracijskog pokusa gdje se učenike vodi korak po korak kroz pokus ili izvođenjem pokusa u grupama korištenjem dobro razrađenih radnih listića pri čemu se učenike također vodi kroz svako pitanje listića. Prilikom izvođenja demonstracijskog pokusa aparatura treba biti dobro vidljiva svim učenicima, te je potrebno kratko objasniti što se radi bez da se otkrije rezultat pokusa i bez da se učenike ikako navodi na odgovor prije nego što je pokus izveden. Prije izvođenja uvijek se učenike traži da navedu pretpostavke koje se zatim zapišu na ploču. Pokus se izvede nekoliko puta, a učenici zapisuju što su opazili. Nakon toga slijedi rasprava o opaženim pojavama, usporedba s pretpostavkama te donošenje zaključka. Rad u grupama je poželjan jer se razvijaju neke dodatne vještine poput suradnje s drugim učenicima na način da se uče uvažavati tuđe ideje i mišljenje. To se najbolje postiže kada grupu čine učenici različitog intelektualnog stupnja. Najviše pažnje u nastavi fizike treba upravo posvetiti istraživanju jer na taj način učenici razvijaju vještine postavljanja hipoteze, osmišljavanja pokusa, izvedbe pokusa, analiziranja mjernih podataka te diskutiranja dobivenih rezultata. Istraživački usmjerena nastava se postiže dobrom strukturom sata koji bi trebao započeti uvodnim problemom pomoću kojeg se upoznae nova pojava, prikupljaju se učeničke ideje, a nastavnik dobiva uvid u prethodno znanje učenika o pojavi. U središnjem dijelu sata postavlja se glavno istraživačko pitanje ili više njih te pravilnim vođenjem učenika dolazi se odgovora na istraživačko pitanje i konstrukcije modela istraživane pojave. U završnom dijelu sata učenici konstruirani model trebaju primijeniti u novim situacijama poput rješavanja zadataka ili konceptulanih pitanja s karticama. Veliki broj škola još uvijek nema adekvatno opremljene kabinete za nastavu fizike te je dostupna aparatura za izvođenje pokusa malobrojna, nepotpuna, zastarjela itd., ali to ne smije biti prepreka niti opravdanje za neprovođenje pokusa. Zahvaljujući tehnološkom napretku danas su dostupne različite simulacije pokusa koje svojim postavkama i opcijama u potpunosti simuliraju korake izvođenja nekog pokusa te služe kao jako dobra alternativna fizičkim pokusima. Također osim simulacija dostupne su i kvalitetne snimke raznih

pokusa koje također mogu poslužiti kao adekvatna zamjena.

### **9. 8 Priprema nastavnog sata**

Obrada zakona radioaktivnog raspada koji uključuje pojmove konstante radiokativnosti, vremena poluživota i aktivnosti uzorka predviđena je za izvođenje u četvrtom razredu gimnazije i za to su predviđena dva školska sata tj. blok sat. Vrsta nastave je istraživački usmjerena nastava, a nastavne metode su usmjerena rasprava te rad u grupama koji uključuje rješavanje radnog listića. Do početka ovog nastavnog sata učenici bi trebali biti upoznati s cjelinom *"Razvoj ideje atoma"* koja uključuje nastavne cjeline: *"Thomsonov model atoma"*, *"Rutherfordov model atoma"* i *"Bohrov model atoma"*.

Očekivani obrazovni ishodi:

- opisati pojavu radioaktivnosti
- moći definirati vrijeme poluživota
- moći definirati aktivnost uzorka
- primijeniti zakon radioaktivnog raspada
- nacrtati graf međuovisnosti dviju veličina
- očitati vrijednosti veličina iz grafa

Očekivani odgojni ishodi:

- razvijati pozitivan odnos prema radu
- razvijati samodisciplinu i samokritičnost
- usvajati vrijednost formiranja vlastitog mišljenja na temelju činjenica
- uvažavati tuđe mišljenje
- usvojiti vrijednost tolerancije

Nastavni sat bi započeo pitanjem *"Što za vas predstavlja pojam radioaktivnog raspada? "* U ovom dijelu sata prikupljaju se učeničke ideje o pojmu radioaktivnog raspada. S obzirom da su upoznati s građom atoma , a kako je ovaj dio fizike u korelaciji sa kemijom, očekuju se učenički odgovori da bi radioaktivni raspad predstavljao raspadanje jezgre nekog atoma. Kako radioaktivni raspad predstavlja događaj statističke prirode što podrazumijeva da ga se ne može predvidjeti niti na njega utjecati učenike se do tog zaključka pokušava navesti na način da poistovjetimo jezgre sa jabukama te zamislimo da imamo vreću jabuka. *"Što će se dogoditi s*

*jabukama nakon nekog vremena?" , "Hoće li sve jabuke istruliti u isti tren?" , "Možemo li točno predvidjeti kada će početi truliti?"*.

Pomoću ovog seta dodatnih potpitanja učenike se pokušava navesti na zaključak da ne možemo predvidjeti kada će raspad točno krenuti tj. da je događaj slučajan. Ako nam se primjer s jabukama čini "klizav" možemo se poslužiti novčićima. Zamislimo da novčići predstavljaju jezgre. Odredimo da jedna strana novčića npr. "pismo" predstavlja raspadnutu jezgru. Pitanjem *" Kolika je vjerojatnost da će se novčić okrenuti na "pismo" stranu?"* navodimo učenike na zaključak da je vjerojatnost  $1/2$ , a da takve događaje nazivamo slučajnim. U uvodnom dijelu sata dakle dolazimo s učenicima do ideje što je to radioaktivni raspad te koja je njegova karakteristika. Učenici u bilježnicu zapisuju naslov:

*" Zakon radioaktivnog raspada"*

U središnjem dijelu sata postavljamo glavno istraživačko pitanje: *"Kako glasi zakon radioaktivnog raspada?"* i pitanje zapisujemo na ploču. U ovom dijelu sata učenici bi se podijeli u grupe. Dobili bi radni listić sa pitanjima čija je svrha navesti ih da sami zapišu tj. postavbe zakon radioaktivnog raspada. Za izvođenje pokusa svaka grupa treba imati bar 30 novčića. Možemo učenike, na prethodnom satu, zamoliti da ih donesu, a danas su dostupne i besplatne mobilne aplikacije koje simuliraju bacanje novčića te se možemo i njima poslužiti uz uvjet da učenike , također, na prethodnom satu zamolimo da na mobilnom uređaju preuzmu aplikaciju kako se ne bi gubilo vrijeme predviđeno za rad.

### **Zadatak 1**

Svaki novčić predstavlja jednu radioaktivnu jezgru nekog izotopa koji označite sa **A**. Pretpostavite da se izotop raspao ako se novčić pri bacanju okrene na "pismo" stranu. Položite sve novčiće u kutiju te protresite kutiju i iz nje izvadite samo novčiće koji su okrenuti na "pismo" stranu. Zabilježite taj broj novčića u tablicu . Taj broj predstavlja broj „raspadnutih jezgri”. Upišite i broj novčića koje su ostale u kutiji. Taj broj predstavlja broj “neraspadnutih jezgri”. Postupak ponovite 15 puta. Svaki put u tablici treba izračunati odnos  $N/N_0$  gdje je  $N$  predstavlja broj neraspadnutih jezgri, a  $N_0$  početni broj jezgri.



Broj bacanja															
Broj raspadnutih jezgri															
Broj jezgri koji je ostao N															
$N/N_0$															

Nakon što su učenici obavili prvo mjerenje prelaze na **Pitanje 1**. Puštamo ih da sami odgovore na pitanje tj. svaka grupa za sebe, a potom dobivene odgovore komentiramo svi zajedno. Kod rješavanja radnih listića važno je učenicima naglasiti da se ide korak po korak te da se pitanja ne rješavaju unaprijed dok nastavnik ne kaže da sve grupe mogu preći na iduće pitanje ili zadatak.

**Pitanje 1.**

Što predstavlja aktivnost nekog uzorka?

Očekivani odgovor je da aktivnost predstavlja broj raspada u jedinici vremena. Definiramo aktivnost **A** kao  $A = \Delta N / \Delta t$

te navodimo da je mjerna jedinica za aktivnost Bq tj  $s^{-1}$ .

**Zadatak 2.**

Podatke iz **Tablice 1**. unesite na graf. Što će predstavljati os y, a što os x?

S obzirom da smo definirali aktivnost uzorka kao broj raspada u jedinici vremena učenici navode da omjer  $N/N_0$  nanosimo na os y, a broj bacanja koji predstavlja vrijeme na os x.

Upozoravamo ih da kroz unešene točke povuku glatku liniju. Također na listiću će na mjestu predviđenom za crtanje grafa biti otisnuti milimetarski papir.

$N/N_0$



Redni broj bacanja/ vrijeme

Nakon što su sve grupe napravile mjerenja i nacrtale graf u **Zadatku 2.** prelazimo na diskusiju vezanu uz rezultate. Tražimo svaku grupu da iznese rezultate svojih mjerenja te sve podatke unosimo u jedan Excel dokument. Nakon toga izađujemo jedan grafički prikaz svih mjerenja.

**Pitanje 2.**

Jesu li rezultati mjerenja svih grupa bili isti? Objasnite.

Učenici uočavaju da rezultati mjerenja grupa nisu isti. Objašnjavaju to preko slučajnosti događaja tj. da je radioaktivni raspad slučajan događaj koji se ne može predvidjeti.

**Pitanje 3.**

Ima li neka od grupa još uvijek neraspadnutih jezgri?

**Pitanje 4.**

Napišite zakon radioaktivnog raspada: \_\_\_\_\_

Eksponecijalna funkcija se obrađuje na matematici u drugom razredu srednje škole (gimnazijski program) gdje se od učenika očekuje da će moći upotrebljavati osnovne ekspancijalne i logaritamske identitete te da će moći prikazati funkcije grafički, prikazati funkcije tablično te interpretirati graf funkcije. Na temelju nacrtanog grafa od učenika se očekuje da prepoznaju da se radi o ekspancijalnoj funkciji te da pomoću dobivenih podatka zapišu zakon radioaktivnog raspada. Učenicima moramo navesti da  $\lambda$  predstavlja konstantu radioaktivnog raspada te da ima karakterističnu vrijednost za svaki radionuklid. Mjerna jedinica je  $s^{-1}$

**Pitanje 5.**

Što je vrijeme poluraspada?

Očekivani odgovor bi bio da je to je vrijeme za koje je potrebno da se raspadne polovina od ukupnog broja radioaktivnih jezgri. Ukoliko učenici ne dolaze do odgovora odmah sami onda prelazimo na kratki frontalni oblik nastave. U tom dijelu s učenicima se kratko prisjetimo što su izotopi, po čemu se razlikuju te kroz diskusiju na primjeru izotopa dolazimo do pojma vremena poluraspada i što ono predstavlja.

**Pitanje 6.**

Koji bi bio najjednostavniji način da sa izrađenog grafičkog prikaza očitete vrijeme poluraspada uzoraka A ?

Očekivani odgovor: Da se na osi x očita podatak koji odgovara točki za koju je  $N/N_0$  jednako  $\frac{1}{2}$ .  
Pretpostavimo da jednom pododjeljku na osi x odgovara vrijeme od 10 dana.

**Pitanje 7.**

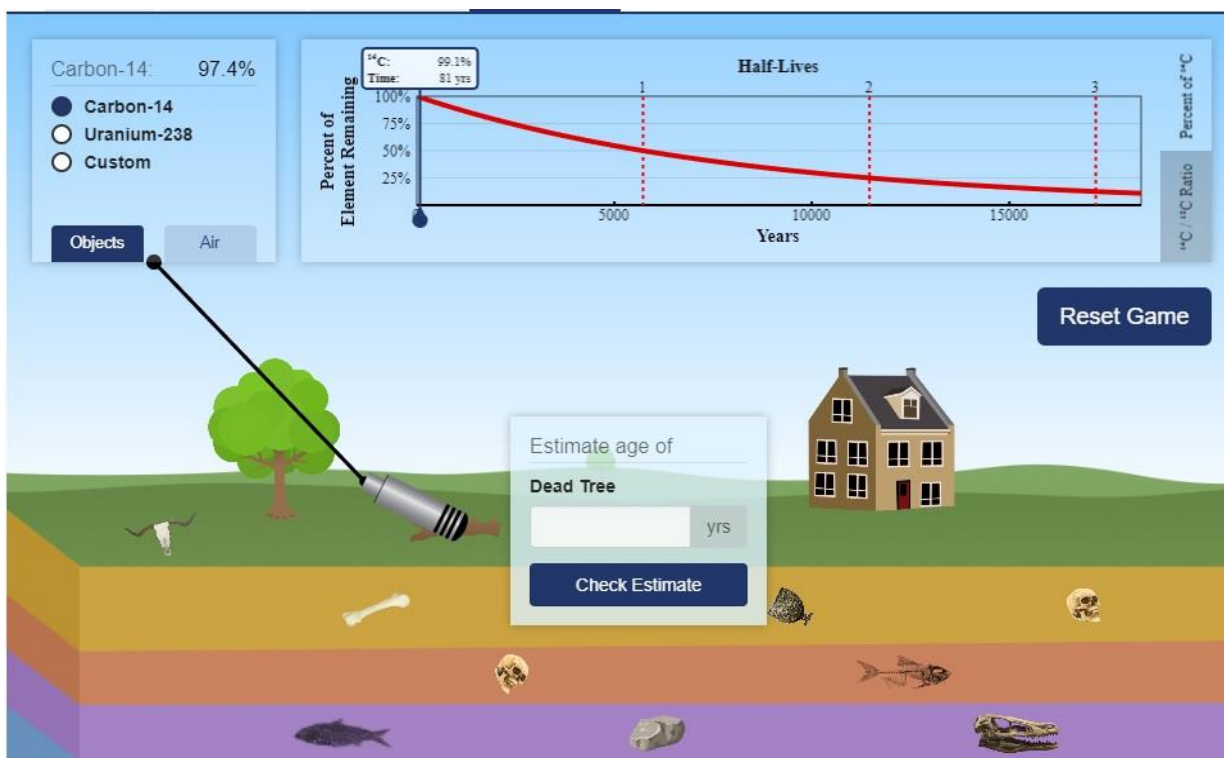
Koliko je vrijeme poluraspada uzorak A?

Uzorak A:  $T_{1/2} =$  \_\_\_\_\_

Nakon što smo sa učenicima prošli kroz radni listić i definirali zakon radioaktivnog raspada možemo preći na završni dio sata tj. na primjenu modela. Za primjenu modela poslužit ćemo se Phet interaktivnom simulacijom Sveučilišta Colorado. Interaktivna simulacija se može spremirati na osobno računalo i pomoću projektora pokrenuti u učionici. Simulacija je jako dobra za primjenu modela i istovremeno je interaktivna što omogućuje da su učenici uključeni u tijek sata do samog kraja.

Simulacija se bazira na radioaktivnom raspadu tj. na metodi određivanja starosti uzorka pomoću koncentracije izotopa ugljika u organizmu. Prvo s učenicima treba proći kroz taj koncept, te odmah ponoviti što predstavlja vrijeme poluraspada. Trebamo navesti koliko iznosi vrijeme poluraspada za izotop ugljika. Na simulaciji su prikazani razni predmeti poput drveta, kuće, kosti i fosila. Usmjeravanjem pokazivača u određeni predmet pojavljuje se informacija o koncentraciji preostalog izotopa  $^{14}\text{C}$  u tom predmetu u obliku postotka. Na temelju tog podatka može se odrediti postotak raspadnutih jezgri, a poznavanjem vremena poluživota izotopa  $^{14}\text{C}$  i pomoću zakona radioaktivnog raspada može se izračunati starost odabranog predmeta. Učenici mogu ili zasebno ili u paru izračunati starost odabranih predmeta. Prozivamo nekoliko raličitih učenika da na ploči izračunaju starost predmeta prikazanih u simulaciji. Phet Colorado simulacija prikazana je na **Slici 9. 5.**

Za domaću zadaću treba učenicima dati par zadataka te od njih zatražiti da zadatke donesu na uvid na idući sat.



Slika 9. 5 Phet Colorado simulacija korištena u završnom dijelu sata. Preuzeto s [47]

**Zadaci za domaću zadaću:**

1)

Na raspolaganju imate 400 g radioaktivnog elementa vremena poluraspada 20 godina. Koliko elementa će ostati nakon 50 godina?

- a) više od 100 g
- b) između 75g i 100 g
- c) između 50 g i 100 g

2)

Na raspolaganju imate dva radioaktivna uzorka: uzorak A mase 64 kg vremena poluraspada 10 godina i uzorak B nepoznate mase i vremena poluraspada 10 godina. Nakon 40 godina iznos masa uzoraka je jednak. Koliko je iznosila početna masa uzorka B?

- a) 64 kg
- b) 32 kg
- c) 16 kg
- d) 8 kg

**3)**

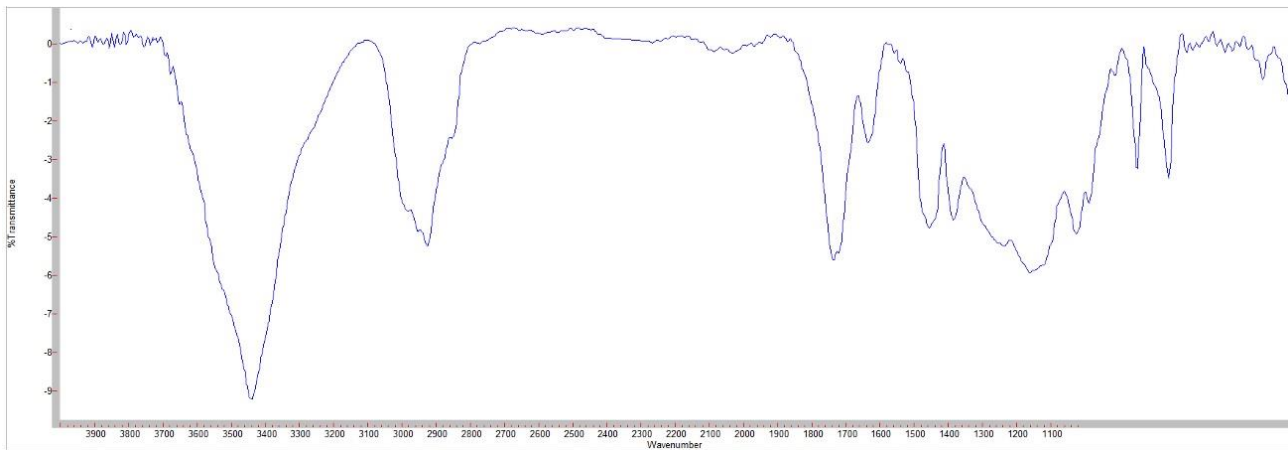
Radioaktivni element ima vrijeme poluraspada 5 minuta. Neke od jezgara tog elementa se ne raspadnu u tom vremenskom intervalu. U idućih pet minuta vjerojatnost da se raspadnu i te jezgre je:

- a) manja od 50%
- b) veća je od 50%
- c) iznosi točno 50%
- d) ne može se odrediti

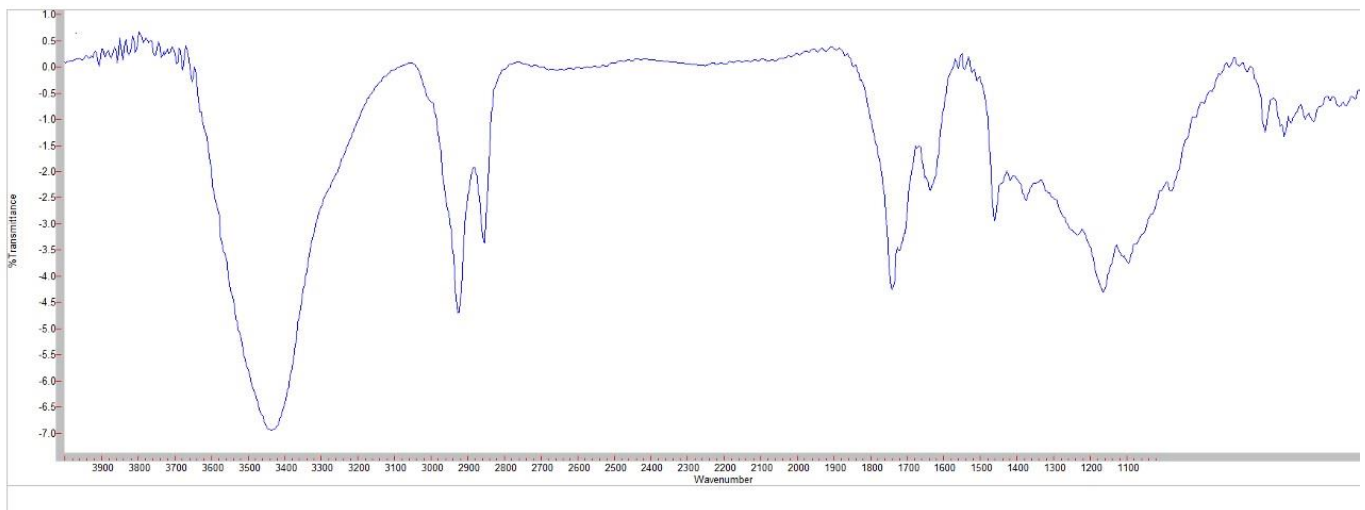
## 10. Prilozi

### 10.1 FTIR spektri veziva preuzeti iz baza podataka korišteni prilikom analize uzoraka boja

#### a) akril

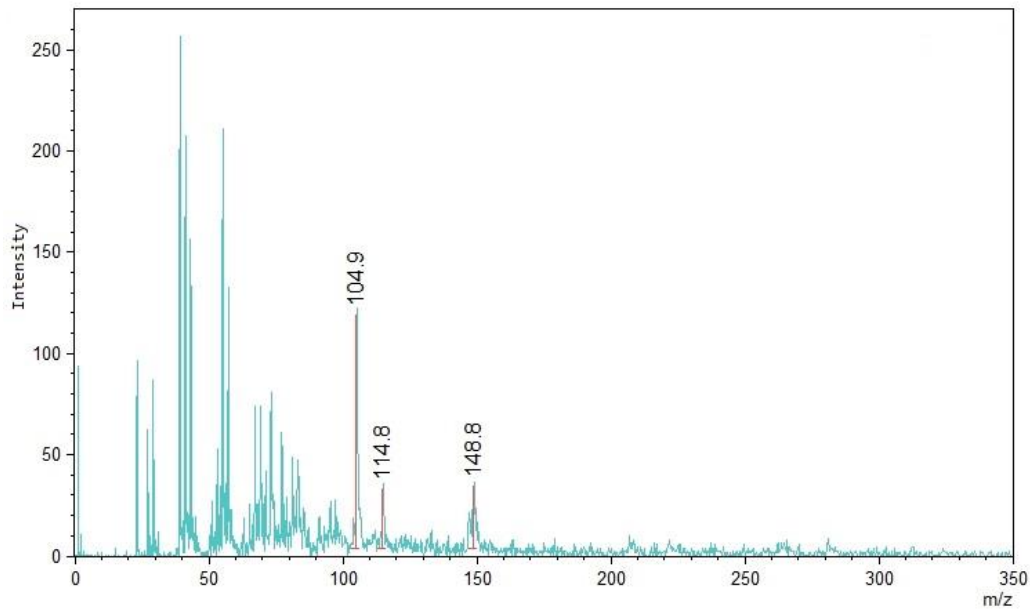


#### b) ulje

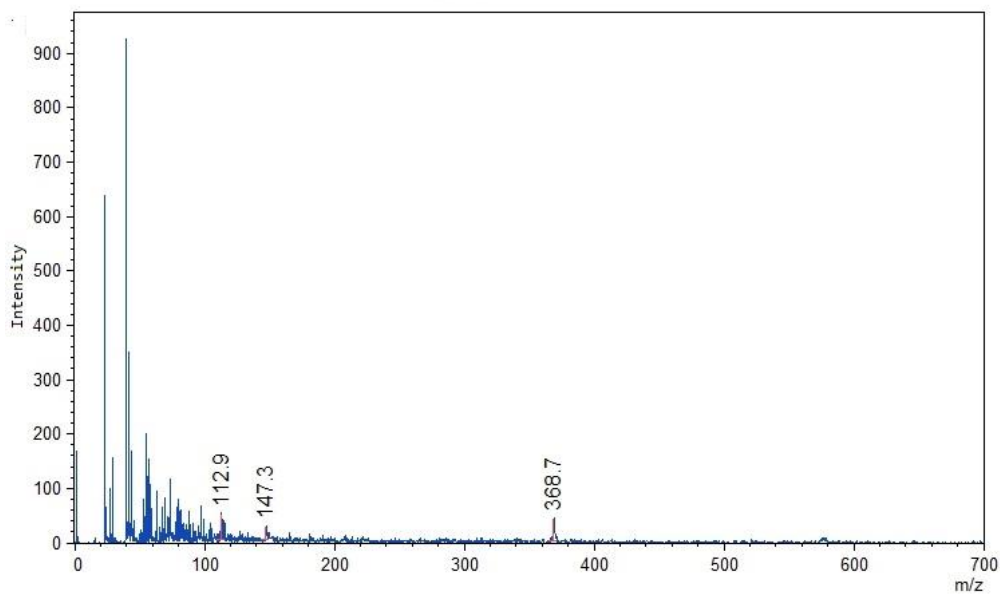


10.2 MeV SIMS spektri veziva korišteni prilikom analize uzoraka boja

a) alkid



b) akril-plextol



## 11. Literatura

- [1] Ray Smith , The Artist's Handbook , Dorling Kindersley Limited, London, 2003.
- [2] Willy Herbst, Klaus Hunger, Industrial Organic Pigments, Third Edition, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004
- [3] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
- [4] Wyplosz, N. Laser desorption mass spectrometric studies of artists' organic pigments, Doktorski rad, Amsterdam, 2003
- [5] Zoe, Eirni ,Papliaka, Konstantinos, S., Andrikopoulos, Evangelia A. Varella, Study of the stability of a series of synthetic colorants applied with styrene-acrylic copolymer, widely used in contemporary paintings, concerning the effects of accelerated ageing, doi:10.1016j.culher.2010.02.003
- [6] Ulrich ,Weilhammer , Binding Media Binding Media And Adhesives, Tainan National University of the Arts Graduate Institute of the Conservation of Cultural Relics, 2004
- [7] Winograd, N. , The Development of Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) for Imaging. The Encyclopedia of Mass Spectrometry, 2016 doi:10.1016/b978-0-08-043848-1.00013-4
- [8] Y. Nakata, PhD Thesis, Kyoto University, 2009
- [9] Kodigala, S. R., The Role of Characterization Techniques in the Thin Film Analysis. Thin Film Solar Cells From Earth Abundant Materials, 67–140, 2014, doi:10.1016/b978-0-12-394429-0.00004-4
- [10] Castner, D. G. (2003). View from the edge. Nature, 422(6928), 129–130. doi:10.1038/422129a
- [11] Tonči ,Tadić, Iva, Bogdanović, Radović, Zdravko, Siketić, Donny Domagoj Čosić , Natko Skukan , Milko Jakšić , Jiro Matsuo , Development of a TOF SIMS setup at the Zagreb heavy ion microbeam facility,
- [12] Mazel, V., & Richardin, P. (n.d.). ToF-SIMS Study of Organic Materials in Cultural Heritage: Identification and Chemical Imaging. Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology, 433–457. doi:10.1002/9780470741917.ch15
- [13] I. Bogdanović Radović, presented in part at Central European Research Infrastructure Consortium (CERIC) Satellite Event, 10th European NESY Winterschool & Symposium on Neutron and Synchrotron Radiation, Altaussee, Austria, March, 2017
- [14] Marko,Karlušić, Tragovi brzih teških iona u SrTiO<sub>3</sub>, Doktorski rad, Zagreb, 2011.
- [15] Marijana, Varašanec, Litografija ionskim snopom, Diplomski rad, Zagreb, 2010.



- [16] T. Tadić, I. Bogdanović Radović, Z. Siketić, D. D. Cosic, N. Skukan, M. Jakšić and J. Matsuo, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, 2014, 332, 234-237
- [17] M. Bogovac and D. D. Cosic, SPECTOR (Version 2.3.2)
- [18] I. Bogdanović Radović, Z. Siketić, D. Jembrih-Simbürger, N. Marković, M. Anghelone, V. Stoytschew and M. Jakšić, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, in press. DOI: 10.1016/j.nimb.2017.01.007
- [19] W. Rueter, A. Lurio, E. Cardone and J. F. Ziegler, J. of Applied Physics, vol. 46(1975)
- [20] [https://www.bruker.com/fileadmin/user\\_upload/1-Products/X-rayDiffraction\\_ElementalAnalysis/HH-XRF/Misc/Characteristic\\_X-ray\\_production1.jpg](https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/1-Products/X-rayDiffraction_ElementalAnalysis/HH-XRF/Misc/Characteristic_X-ray_production1.jpg)
- [21] <http://www.cnstn.rnrt.tn/afra-ict/NAT/xrf/image/xrf2.png>
- [22] Nuclear and Radiochemistry, doi.org/10.1016/B978-0-12-391430-9.00010-X, 2012 Elsevier Inc.
- [23] Atkins, Physical Chemistry, Oxford University Press, Sixth Edition, 1998.
- [24] Larkin, P. J. (2018). Introduction. Infrared and Raman Spectroscopy, 1–5. doi:10.1016/b978-0-12-804162-8.00001-x
- [25] [https://www.phy.uniri.hr/files/nastava/stranice\\_kolegija/fizicki\\_praktikum\\_IV\\_ECTS\\_6/8%20Spektroskopija.pdf](https://www.phy.uniri.hr/files/nastava/stranice_kolegija/fizicki_praktikum_IV_ECTS_6/8%20Spektroskopija.pdf)
- [26] Mohamed, M. A., Jaafar, J., Ismail, A. F., Othman, M. H. D., & Rahman, M. A. (2017). Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. Membrane Characterization, 3–29. doi:10.1016/b978-0-444-63776-5.00001-2
- [27] <https://archive.cnx.org/resources/29490b3b2e95f4020d8a3a464162918f4bb5ac52/graphics2.jpg>
- [28] <http://www.lambdasci.com/uploads/products/spectroscopic/LAM-162-5300.jpg>
- [29] Sackler, Scientific Examination of Art, Modern techniques in conservation and analysis, national academy of sciences, Washington D.C., 2003
- [30] Suzanne, Quillen, Lomax, Michael, R., Schilling, Thomas, J., S., Learner, The identification of Synthetic Organic Pigments by FTIR and DTMS
- [31] Schulz, H., Spectroscopic Technique: Ramana spectroscopy. Modern Techniques for food authentication. 139-191. doi:10.1016/b978-0-12-814264-6.00005-0
- [32] <https://www.slideshare.net/tzhang1999/Ramanonline>
- [33] Gurvinder, Singh, Bumrah, Rakesh, Mohan, Sharma, Raman spectroscopy – Basic principle,

instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse  
[doi.org/10.1016/j.ejfs.2015.06.001](https://doi.org/10.1016/j.ejfs.2015.06.001)

[34] [https://www.researchgate.net/figure/Raman-scattering-due-to-excitation-of-molecule-by-laser-beam-Smith-and-Dent-2005\\_fig3\\_320166556](https://www.researchgate.net/figure/Raman-scattering-due-to-excitation-of-molecule-by-laser-beam-Smith-and-Dent-2005_fig3_320166556)

[35] Kavukcuoglu, N. B., & Pleshko, N. (2011). Infrared and Raman Microscopy and Imaging of Biomaterials. *Comprehensive Biomaterials*, 365–378. doi:10.1016/b978-0-08-055294-1.00107-0

[36]  
[https://www.researchgate.net/profile/Jason\\_Lupoi/publication/275274523/figure/fig1/AS:267532040929286@1440796017975/Energy-diagrams-of-Stokes-Rayleigh-and-anti-Stokes-Raman-scattering-Photons-from-the.png](https://www.researchgate.net/profile/Jason_Lupoi/publication/275274523/figure/fig1/AS:267532040929286@1440796017975/Energy-diagrams-of-Stokes-Rayleigh-and-anti-Stokes-Raman-scattering-Photons-from-the.png)

[37] <http://www.mmass.org/>

[38] [http://www.medika.hr/media/7437/medika\\_msu\\_kalendar\\_www.pdf](http://www.medika.hr/media/7437/medika_msu_kalendar_www.pdf)

[39] Katrien, Keune, Jaap, J., Boon, Imaging Secondary Ion Mass Spectrometry of a Paint Cross Section Taken from an Early Netherlandish Painting by Rogier van der Weyden, *Anal. Chem.* 2004, 76, 1374-1385

[40] <https://hr.wikipedia.org/wiki/Radioaktivnost>

[41]  
[https://www.fzsri.uniri.hr/files/FAKULTET/KATEDRE/Katedra\\_temeljne/Microsoft%20Word%20-%20Radioaktivnost\\_Primjena%20u%20medicini\\_povjerenstvo\\_Z.pdf](https://www.fzsri.uniri.hr/files/FAKULTET/KATEDRE/Katedra_temeljne/Microsoft%20Word%20-%20Radioaktivnost_Primjena%20u%20medicini_povjerenstvo_Z.pdf)

[42] <http://www.a-levelphysicstutor.com/images/nuclear/N-Z-graph.jpg>

[43] [http://www.phy.pmf.unizg.hr/~ifrisic/nf\\_skripta\\_6.pdf](http://www.phy.pmf.unizg.hr/~ifrisic/nf_skripta_6.pdf)

[44] <https://www.slideshare.net/nasaskola/1199-fizika-fizika-atomskog-jezgra-milena-petrovi-slavoljub-radulovi>

[45] <https://www.aplustopper.com/half-life-radioactive-element/>

[46] [https://tap.iop.org/atoms/radioactivity/514/page\\_47129.html](https://tap.iop.org/atoms/radioactivity/514/page_47129.html)

[47] <https://phet.colorado.edu/en/simulation/legacy/radioactive-dating-game>