

Rendgenska fluorescencijska analiza u provjeri autentičnosti i konzervaciji

Borovnjak, Marta

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

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:217:321982>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-06**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Marta Borovnjak

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

RENDGENSKA FLUORESCENCIJSKA ANALIZA U PROVJERI AUTENTIČNOSTI I KONZERVACIJI

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za analitičku kemiju

Mentor rada: doc.dr.sc. Ivan Nemet

Zagreb, 2024.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

12. travnja 2024.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

12. srpnja 2024.

Mentor rada: doc.dr.sc. Ivan Nemet

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK	VII
§ 1. UVOD	1
§ 2. RENDGENSKA FLUORESCENCIJSKA ANALIZA	2
2.1. Rendgenska fluorescencija (XRF)	
2.1.1 <i>Rendgenske zrake</i>	2
2.1.2 <i>Dobivanje rendgenskih zraka</i>	3
2.1.3 <i>Interakcija rendgenskih zraka s uzorkom</i>	4
2.1.4 <i>Prednosti i mane(ograničenja) XRF metode</i>	5
2.1.5 <i>Primjena XRF metode</i>	7
2.1.6 <i>Primjena XRF metode u umjetnosti i arheologiji</i>	8
2.1.7 <i>Zaključak</i>	13
§ 3. LITERATURNI IZVORI	14

§ Sažetak

Rendgenska fluorescencijska analiza je ne destruktivna analitička metoda koja svoju primjenu ima u mnogim područjima, od biomedicine i ekoloških područja pa sve do umjetnosti i arheologije. Metoda rendgenske fluorescencijske analize se temelji na proizvodnji fluorescencijskog zračenja atoma karakterističnim za svaki element. Time se omogućuje detaljna i poprilično precizna kvalitativna i kvantitativna analiza uzorka. Ovom metodom problematično je određivanje atoma s malim atomskim brojem Z jer su njihove energije niže te su emitirane zrake često apsorbirane u zraku prilikom prelaska zraka od atoma uzorka do detektora. Rješenje se pronašlo u korištenju Be prozora koji omogućuju efikasniju pobudu atoma s niskim Z i time bolju detekciju istih.

Arheolozi i povjesničari vrlo se često pitaju kada je određeni objekt bio sagrađen, u kakvim uvjetima ili pak kojem razdoblju pripada. Uzimanje uzoraka s povijesnih materijala ili djelića pigmenta sa slika nije uvijek najprihvatljivija metoda jer time dolazi do raspada i narušavanja njihove strukture. Rendgenska fluorescencija je metoda koja zaobilazi taj problem i nudi rješenje u svojoj ne razarajućoj prirodi te omogućuje transport XRF spektrometra do željene lokacije. Prenosivi XRF spektrometar dizajniran je uzimajući u obzir velike varijacije veličine i oblika muzejskih predmeta. Ovaj rad pregled je nekoliko primjera koji dokazuju primjenu ručnog XRF-a u umjetnosti i arheologiji, uključujući analizu pigmenta sa slike ili analizu iskopanih arheoloških pronalazaka.

§ 1. UVOD

Već od otkrića prvih rendgenskih zraka 1895. godine, upotreba rendgenske fluorescencijske analize sve je šira. Naravno od tada je došlo do velikih napredaka u znanosti i tehnologiji što je omogućilo da se i rendgenska tehnologija strahovito brzo razvija i napreduje u odnosu na prve eksperimente.

Kao najpoznatija upotreba rendgenskih zraka često se navodi medicinska radiologija, no danas se koristi u mnogim drugim područjima poput umjetnosti ili prehrambenoj industriji. Danas rendgenske zrake omogućuju kvalitativnu i kvantitativnu analizu mnogih povijesnih objekata, umjetničkih djela i sl. Naravno da bi se analiza određenih materijala provela bilo je potrebno uzeti uzorak tog istog materijala, prenijeti ga u laboratorij i tamo provesti analizu. Kada se govori o djelima kulturne baštine, opće je poznato da bilo kakvo uzimanje uzorka materijala ili prijenos od njihovog originalnog mjesta, objekt može dovesti u vrlo kritično stanje. Može doći do raspada, oštećenja materijala ili čak oštećenja prilikom transporta. Stoga se javila potreba za prenosivim sustavom koji bi te moguće opasnosti što više sveo na minimum. Prenosivi XRF sustav upravo to i omogućava. On omogućava terenskim znanstvenicima da objekte analiziraju odmah bez transporta, izmjene ili oštećenja objekta. Metoda se između ostalog koristi i u svrhu konzervacije i restauracije umjetničkih djela.

Konzervacija uključuje restauraciju i očuvanje kako povijesnih spomenika, tako i muzejskih predmeta koristeći strukturne i kompozicijske informacije dobivene analitičkim tehnikama. Prenosivi spektrometar XRF stoga je postao jedan od glavnih instrumenta analitičkih metoda. Naravno, rendgenska fluorescencijska analiza također ima svoja ograničenja poput ne detektiranja elemenata s malim atomskim brojem Z . Ali usprkos tome, njegova je primjena širokog spektra. Prenosivost te lakoća analize omogućuje znanstvenicima da brzo i jednostavno provedu analizu, bilo to određivanje metala u tlu ili određivanje kemijskog sastava pigmenta umjetničkog djela. S obzirom na primjenjivost metode u raznim područjima, u ovom je radu prikazan kratki pregled radova koji to i dokazuju.

§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

2.1. RENDGENSKA FLUORESCENCIJA(XRF)

Rendgenska fluorescencija (XRF) tehnika je za određivanje kvantitativnog i kvalitativnog sastava materijala. Polja primjene vrlo su široka zbog jednostavnosti, brzine i relativno jeftine izvedbe tehnike te je omogućena analiza širokog raspona elemenata. Velika prednost XRF tehnike jest njegova ne razarajuća priroda što povećava upotrebu istih u mnogim područjima, a u posljednje se vrijeme posebno koristi u područjima umjetnosti i kulture.

Rendgenskim zrakama se ozračuje uzorak pri čemu elementi prisutni u uzorku emitiraju rendgensko zračenje s diskretnim energijama (ekvivalentno bojama u vidljivom spektru) koje su karakteristične za pojedini element. Mjerenjem emitiranih energija uzorka može se odrediti o kojem je elementu riječ. Time govorimo o kvalitativnoj analizi. Dok se mjerenjem intenziteta emitiranih energija može odrediti koliko se istog elementa nalazi u uzorku što omogućuje kvantitativnu analizu uzorka.¹

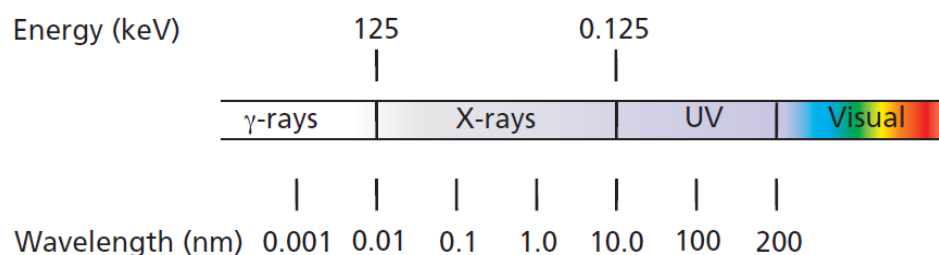
2.1.1. Rendgenske zrake

Rendgenska fluorescencijska analiza je metoda koja se temelji na interakciji rendgenskih zraka s uzorkom. Koristi se postupak ozračivanja uzorka primarnim rendgenskim zrakama te se analizira sekundarni rendgenski emisijski spektar uzorka.²

Rendgenske zrake su dio elektromagnetskog spektra kojima pripada valna duljina od 0,01-10,0 nm (slika 1.). Energija zraka (E) može se izražavati u elektron voltima (eV), a direktno je proporcionalna frekvenciji vibracije, odnosno obrnuto proporcionalna valnoj duljini(λ).

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

gdje je h Planckova konstanta, c brzina svjetlosti.

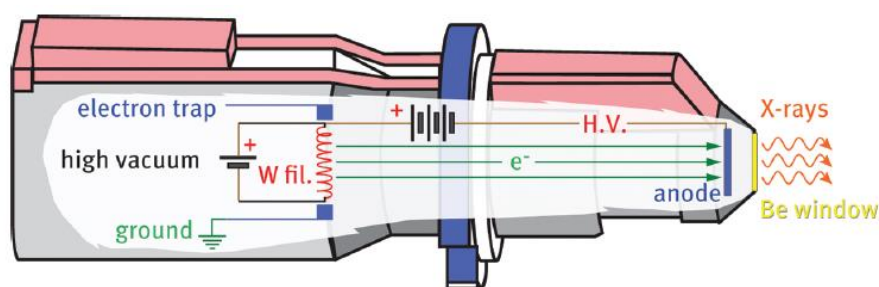


Slika1. Raspon rendgenskih zraka u elektromagnetskom spektru (Preuzeto iz Theory of XRF, 3rd edition, 2010, Peter Brouwer)

2.1.2. Dobivanje rendgenskog zračenja

Kvantitativna rendgenska fluorescencijska analiza temelji se na odnosu između izmjerene karakteristične rendgenske snimke analita i intenziteta pobuđenog izvora.³

U spektrometrima XRF, rendgenske zrake su generirane u vakuumskoj cijevi (X-ray tube). Cijev radi na sljedećem principu: volframova nit se zagrijava prolaskom istosmjerne struje te se oko nje proizvodi gusti oblak elektrona. Dio elektrona je ubrzan pomoću razlike potencijala koji je uspostavljen između volframove niti i metalne mete, tj. anode. Ostali elektroni koji nisu bili ubrzani razlikom potencijala, uhvaćeni su pomoću zamke za elektrone (electron trap) te su smješteni u prostor oko volframove niti. Sudarom elektrona s anodom, njihova se kinetička energija pretvara u toplinsku energiju, koja će biti raspršena sustavom hlađenja, i djelomično u X-zračenje koja izlazi van kroz prozor sastavljen od tankog materijala koji je proziran za rendgenske zrake. Prozor može biti pozicioniran sa strane ili na kraju cijevi.² Da bi se moglo detektirati rendgensko fluorescencijsko zračenje elemenata s malim atomskim brojem Z, kao što su to Na, Mg, Al, Si, P ili S, vakuumaska se komora trebala dodatno projektirati.⁴⁻⁶ Tehnološki je napredak omogućio razvitak Be prozora na kraju cijevi debljine 75 μ m, koji omogućuje efikasniju pobudu elemenata s manjom vrijednosti Z. Pozicioniranjem Be prozora na kraj cijevi omogućeno je povećavanje intenziteta zračenja.⁷



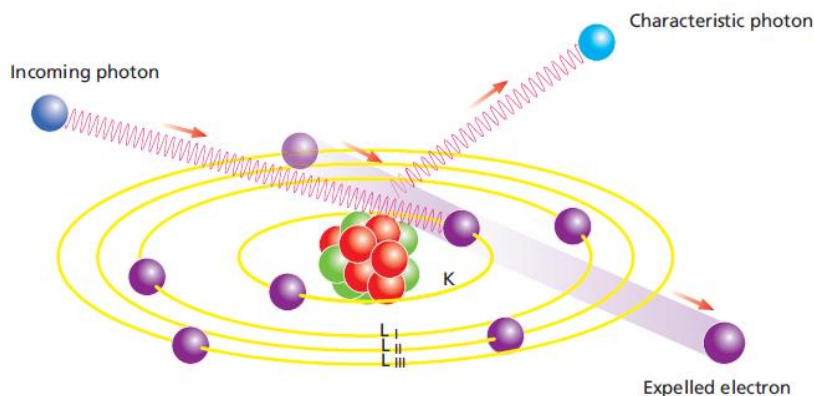
Slika2. Shematski prikaz glavnih dijelova cijevi rendgenskih zraka (preuzeto iz rada *XRF technique*, P. Acquafredda,2019)

2.1.3 Interakcija rendgenskih zraka s uzorkom

XRF se, kao što samo ime kaže, temelji na fluorescencijskom zračenju. Atom se sastoji od pozitivno nabijene jezgre i negativno nabijenih elektrona koji oko nje kruže po određenim orbitalama ili ljuskama. Ljuska najbliže jezgri zove se K-ljuska, zatim ide ljuska L, M, N, O, P i Q krećući se prema vanjskim ljuskama. Energija elektrona ovisi o ljusci u kojoj se nalazi i kojem elementu pripada. Kada se atom podvrgne zračenju, čestice poput fotona ili rendgenskih zraka, ukoliko imaju dovoljnu energiju, mogu izbaciti elektron iz atoma.

Izbacivanjem elektrona iz ljuske atoma nastaje tzv. „šupljina“ u ljusci, što stavlja atom u nestabilno, pobuđeno stanje više energije (slika3). Želeći povratiti prvobitnu konfiguraciju dolazi do transfera elektrona iz više ljuske L u „šupljinu“ ljuske K. Elektron ljuske L ima višu energiju u odnosu na elektron ljuske K, stoga prilikom prelaska elektrona iz ljuske L u ljusku K jedan se dio energije emitira u obliku X-zračenja. Emitiranjem tolike energije u spektru se može uočiti linija.

Količina emitirane energije ovisi o razlici energije između ljusaka (u ovom slučaju ljusaka K i L), točnije između ljuske koja ima „šupljinu“ i ljuske iz koje dolazi do prijelaza elektrona. S obzirom da svaki atom ima svoje specifične energijske razine ljusaka, emitirano zračenje karakteristično je za svaki element. Atom emitira više od jedne energije (linije) jer zračenjem mogu nastati različite rupe i različiti elektroni mogu popuniti istu. Skup svih emitiranih energija atoma (položaj vrhova i njihovi intenziteti u spektru) zajedno čime emisijski spektar karakterističan za pojedini element te se može nazvati svojevrsnim „otiskom prsta“ elementa.¹



Slika 3. Dolazeći foton izbacuje elektron iz unutarnje K ljuske atoma stvarajući tzv. „šupljinu“ u ljusci. Kako bi se povratila početna konfiguracija atoma, elektron iz ljuske L prelazi u „šupljinu“ ljuske K prilikom čega dolazi do emitiranja viška energije u obliku karakterističnog zračenja elementa (preuzeto iz Theory of XRF, 3rd edition, 2010, Peter Brouwer)

Da bi došlo do izbacivanja elektrona iz atoma, rendgenske zrake moraju imati višu energiju u odnosu na veznu energiju elektrona. Kada se elektron izbaci, nadolazeće se zračenje apsorbira. Posljedično tome fluorescencija je to jača što je apsorpcija jača.¹

Elementi malog atomskog broja Z emitiraju fluorescenciju niže energije, dok elementi višeg atomskog broja mogu emitirati fluorescenciju i visoke i niske energije ovisno o atomskoj strukturi. Intenzitet emitiranih zraka atoma smanjuje se kako zrake napuštaju uzorak i prolaze zrakom koji se nalazi između površine uzorka i detektora. Kako bi se povećala osjetljivost na lakše elemente može se dodatno koristiti prijenosna vakuumska pumpa ili pročišćivanje plinom helija. Usprkos tome neki se lakši elementi poput H, O, C ne mogu detektirati ručnim XRF-analizatorom.⁸

2.1.4 Prednosti i mane(ograničenja) XRF metode

Kao i svaka metoda, rendgenska fluorescencija ima svoje velike prednosti, ali isto tako i pojedina ograničenja.

Prije svega sama izvedba metode vrlo je jednostavna, jednostavno je baratati s instrumentom te iščitavanje spektra (u odnosu na primjerice infracrvenu spektroskopiju(IR), nuklearnu magnetsku rezonanciju (NMR) i sl.). Uzorcima koji se koriste biti će potrebna minimalna ili čak nikakva priprema. Ukoliko je uzorak tanak i homogeniziran, analiza će biti temeljitija i točnija. Također velika prednost je u vremenu potrebnim za izvedbu analize koja

je često oko jedne minute, a nekad čak i manje. Za određivanje količine nekog elementa u postotcima potrebno je samo nekoliko sekundi, dok je za određivanje ppm-levela potrebno od 1-10 minuta. Jedna od velikih prednosti fluorescencijske metode jest njezina prenosivost. Analiza se može provoditi na uzorku „*in situ*“. Zbog toga se koristi u mnogim područjima, u posljednje vrijeme posebice u umjetnosti ili arheologiji, gdje se materijali (uzorci) ne smiju ili nisu u mogućnosti maknuti se s mjesta te se instrument može vrlo lako dovesti do njih.⁹

Vrlo bitan aspekt primjene neke analitičke metode za analizu objekata u arheologiji jest stupanj ne destruktivnosti što je ujedno i jedna od velikih prednosti XRF metoda. Inače je uobičajeno da se za analizu uzme uzorak, dio materijala koji će biti podvrgnut daljnjem tretmanu u obliku čišćenja, poliranja, rezanja i sl. Ukoliko analitička procedura ne koristi takav tip uzorkovanja, govorimo o ne razarajućoj metodi. Nekoliko je rendgenskih spektrometara napravljeno kako bi analizirali male dijelove velikih objekata bez potrebe za micanjem istih. Njihova je mana da su limitirani samo na elemente koji mogu biti analizirani u zraku, a kontaminacija površine uzorka može utjecati na kvalitetu kvantitativne analize.^{11,12} Šteta dobivena rendgenskim zrakama opažena je kada se kemijsko stanje atoma vezanog za druge atoma u uzorku trajno promijeni, a takvi su procesi uglavnom kumulativni. Takva stanja atoma nisu limitirani samo na ozračivanje rendgenskim zrakama, već i na osvjetljenje bilo kakvim drugim intenzivnim elektromagnetskim zračenjima, posebice vidljivim ili ultraljubičastim zračenjem (dnevno svjetlo). Stoga kratko izlaganje rendgenskim zrakama ne može biti toliko štetno koliko i izlaganje danjem svjetlu dugim nizom godina. Vidljivi efekt velike doze radijacije u materijalima opaža se u trenutnom tamnjenju ozračenih područja. Kako na organskim, taj je trend vidljiv i na neorganskim tvarima. Organski su materijali posebno osjetljivi pa se dijelovi koji su previše ozračeni mogu čak i vizualno raspasti ili postati vrlo krhkima. Oba su efekta vidljiva prilikom predugog izlaganja bijele tkanine zrakama. Ponekad može doći do „healing efekta“ koji označava poništavanje tamnjenja nakon nekog vremena.¹⁰ U radu *X-Ray Fluorescence Spectrometry in Art and Archaeology* (M. Mantler, M. Schreiner, 2000) autori su dokazali da nije došlo do nikakvih oštećenja potaknutim rendgenskim zrakama prilikom korištenja XRF metoda, čak ni nakon 8 godina korištenja instrumenta.

Naravno metoda posjeduje i poneka ograničenja. U teoriji, XRF je u mogućnosti detektirati emisiju svih elementa ovisno o njihovoj valnoj duljini i intenzitetu emisije rendgenskih zraka. Međutim, u praksi to nije uvijek tako. Većina komercijalno dostupnih instrumenata vrlo je ograničena u svojoj sposobnosti točnog i preciznog mjerenja prisutnosti elemenata čiji je

atomski broj $Z < 11$. Također, analize XRF-a ne mogu raspoznati varijacije između izotopa pojedinog elementa pa je u analizi potrebna intervencija i drugih instrumenata. XRF analize ne mogu isto tako raspoznati razliku iona istog elementa u različitim valentnim stanjima te analize mnogih stijena i minerala zahtijevaju dodatne tehnike analize.¹³

2.1.5. Primjena metode

Kao što je već navedeno, najveća prednost prenosivog XRF spektrometra upravo je njegova ne destruktivna priroda, njegova prenosivost te neposredna dostupnost rezultata analize odmah pri završetku mjerenja. To su samo neke od karakteristika koje XRF metode svrstava u povoljnije metode analize u odnosu na ostale analitičke metode. S obzirom da su rezultati analize dobiveni netom nakon mjerenja ili čak tijekom mjerenja, odluke o tome što će se analizirati sljedeće mogu se donijeti u datom trenutku analize. Primjer toga može se vidjeti u analizi onečišćenog tla olovom. Sustavnim je mjerenjima otkriveno neočekivano žarišno područje koje se moglo dodatno okarakterizirati detaljnim mjerenjima *in situ*. Na taj je način došlo do značajnog smanjenja vremena potrebnim za analizu te se svo vrijeme za rješavanje problema, uzimanja uzoraka i sl. svelo na samo jedan posjet terenu.¹⁴ Cijeli proces detaljno je opisan u knjizi *Portable X-ray Fluorescence Spectrometry: Capabilities for In Situ Analysis (Chapter 3)*, P. J. Potts, M. West.

Područje u kojem je posebno izražena prednost prenosivosti instrumenta na lokaciju jesu arheološka područja, muzeji i slične grane u kojima nije prihvatljivo micati uzorak s njegove originalne lokacije. Osim u takvim područjima, XRF metode koriste se i u druge svrhe. Koristi se u područjima biomedicine, gdje se istražuje količina zatupljenosti određenih elemenata u lijekovima, mogućnost pronalaska toksičnih elemenata u dijetalnim dodatcima prehrani. Prenosivi XRF analizator vrlo je koristan u odvajanju otpadnih metala. Naime, da bi se otpadni metal mogao koristiti za proizvodnju novih materijala, prvo je potrebno razvrstati otpad u homogene smjese u čemu ručni XRF uvelike pomaže. Brzo i precizno sortiranje otpadnih metala, legura i slično, nužni su za učinkovitost recikliranja otpada. Uvelike pomaže pri detektiranju legura, točnije određivanju njihovih PMI (Positive Material Identification). Testirali se samo komadić neke legure ili pak cijeli sustav cjevovoda, bitno je znati sustav legure kako bi se mogla povećati kvaliteta, izdrživost sustava ili spriječiti moguće ozlijede. Koristeći se metodama rendgenske fluorescencijske analize može se odrediti i sastav tla što je nužno za okolinu u kojoj se tlo nalazi ukoliko je primjerice onečišćeno nekim elementom. Time se mogu

spriječiti daljnje katastrofe ili čak širenja raznih bolesti. Do velike uštede troškova dolazi kada proizvođači hrane mogu smanjiti vrijeme potrebno za identifikaciju pronađenog kontaminanta i lociranje njenog izvora. A u tome svemu pomažu ručni XRF spektrofotometri.^{15,16}

2.1.6 Primjena XRF metode u umjetnosti i arheologiji

XRF spektrometrija moćan je alat za provođenje elementarne analize. Najveća je prednost te tehnologije što se analiza provodi na ne invazivan i ne destruktivan način. Stoga je to jedna od najvažnijih tehnika za proučavanje sastava jedinstvenih i vrijednih predmeta u povijesti i umjetnosti.⁴

Jedna od glavnih specifikacija instrumenta jest mogućnost analize velikih ravnih površina poput oslikanih zidova, slika i sl.¹⁷ U svome su radu *Study of two large-dimension Murillo's paintings by means of macro X-ray fluorescence imaging, port X-ray fluorescence analysis, and stratigraphic studies* A. Križnar i suradnici 2018. godine koristili rendgensku fluorescencijsku analizu u svrhu određivanja kemijskog sastava pigmenata korištenih prilikom nastanka umjetničkih djela. Bartolomé Esteban Murillo španjolski je slikar koji je djelovao u baroku te je najpoznatiji po svojim djelima čije su tematike bile biblijske prirode. 2018. godine u spomen 400-te godišnjice njegova rođenja, priredile su se razne izložbe njegovih slavni djela, a između ostalog i poneke restauracije istih. Projekt se provodio na dvjema velikim slikama, *Miracle of the loaves and fishes* i *Moses and the water from the rock of Horeb*. Slike su bile u poprilično lošem stanju zbog mnogih lomova tekstila, pukotina te odvajanja slojeva boje. Također je došlo i do oksidacije što se moglo opaziti po žutim područjima na slici te razgradnje nekih od pigmenata. Da bi se restauracija slika mogla dobro provesti nužno je bilo znati sastav pigmenata i korištene tehnike prilikom nastanka djela. Stoga su se koristile ne invazivne tehnike analize koje imaju mogućnost analize *in situ*, a to su bile ultraljubičasta fluorescencija, infracrvena reflektografija, radiografija, XRF i MA-XRF. XRF sistem sastojao se od generatora rendgenskih zraka RX38 od 35 kV s W anodom, filtrirano aluminijskom folijom debljine 1 mm i Amptek SDD detektorom s energijom rezolucije od 140 eV. Laseri koji su korišteni bili su udaljeni 1 cm od ozračene površine. Identifikacija pigmenata izvedena je semi-kvantitativnom procjenom koncentracije elemenata, izračunavajući koncentraciju elemenata pomoću XRF pikova. Pigmenti koji su karakterizirani s istim kemijskim elementom, primjerice olovni ili bakreni pigment, mogu se razabrati prisutnošću drugih elemenata, usporedbom relativne koncentracije ili korištenjem neke druge analitičke metode koja se

koristila u studiji.¹⁹ Da je Murillo koristio sličnu paletu pigmenata pri izradi obje slike pokazuju XRF spektri koji su identificirali slične kemijske elemente poput Ca, Fe, Co, Cu, Hg i Pb, a u manjim količinama bilo je i Mn, As i Sn. Paleta mu se sastojala od olovnog bijelila(Pb), žutog okera(Fe), olovno-kositrene žute boje (prisutnost Pb i Sn), crvenog okera(Fe), narančasto crvenog vermilion(Hg), smalta(Co s nečistoćama od As), azurita(Cu) te umber pigmenta(Mn i Fe). U zelenim područjima detektirani su značajni pikovi koji pripadaju bakru, što se može interpretirati kao zeleni pigment na bazi bakra, možda verdigris ili bakreni resinat koji odgovaraju 17. stoljeću. Daljnjom je analizom pokazano da ipak nije korišten zeleni pigment već smjesa plavog azurita(Cu), žutog okera(Fe) i olovno-kositreno žute boje za zelene tonove. A. Križnar i suradnici došli su do zanimljivog otkrića kada su shvatili na koji je način Murillo koristio boje. Primjer toga upravo je bilo korištenje plavog pigmenta. Murillo je koristio skupi azurit(Cu) i jeftiniji smalt(Co onečišćen s As i Ni). Skupi je azurit uglavnom koristio za odjeću glavnih likova u slici, kao npr. lik Isusa Krista u *Miracles of the loaves and fishes*, dok je jeftiniji smalt koristio za pozadinske objekte poput planina, neba i sl. Bilo je iznenađujuće da je smalt koristio kod Kristovog ogrtača, ali dodatnom analizom SEM-EDX-om došli su do zaključka da je smalt bio samo baza za skupi pigment više ljubičastog tona kao zelenkasti azurit. S obzirom da su originalne boje intenzivno plave, vremenom su podlegle kemijskoj razgradnji i izgubile boju, prelazeći tamnije i sive tonove.^{20,21} To se dogodilo s obje slike pa je upravo to razlog zašto slike imaju tako sivi i zagasiti ton. Priprema platna u oba slučaja pokazuje da se umjesto jednog tankog primarnog sloja, slike sastoje od dva deblja sloja sastavljena od kalcita, crvene zemlje, olovnog bijelila i ugljične crne boje. Svi se dobiveni rezultati podudaraju s ostalim Murillovim radovima, pokazujući istu paletu pigmenata te korištenje istih tehnika.¹⁸ Sličnost provedenih tehnika prilikom nastanka slika te iste korištene boje, osim pomoći u konzervaciji, mogle su pomoći i u provjeri autentičnosti slika. Provedeno istraživanje pokazuje vrlo laku primjenjivost i točnost XRF metoda iako ne isključuje važnost drugih analitičkih metoda prilikom analize kako bi analiza bila temeljita i točnija.

U svome su radu *X-ray fluorescence analysis of yellow pigment sin altarpieces by Valencian artists of the XV and XVI centuries* J. L. Ferrero i suradnici 1999. godine identificirali kemijski sastav poznatog olovno-kositrenog žutog pigmenta kojeg su koristili valencijski slikari tijekom 15. i 16. stoljeća. Analiza se provodila XRF sustavom integriranim malom rendgenskom cijevi (Oxford Instruments, model XTF5010) koja proizvodi snop zraka koje dolaze od anode rodija. Detektor je imao berilijev prozor promjera 5 mm i debljine 8 µm te se

hladio tekućim dušikom. Kao detektor također se koristio i Peltier hlađeni detektor kadmijevog cinka telurida (CdZnTe), model XR-100T-CZT. Cijeli se XRF sustav prenio u izložbene galerije i na odjel u muzeju de Bellas Artes u Valenciji kako bi se omogućila analiza slika „*in situ*“. Slike su bile premazane slojem laka te se slabo fluorescentno zračenje smanjilo i proizvelo mali signal u detektoru. Kada su se na slikama našli dijelovi koji su od interesa, analize su napravljene s različitim naponima rendgenske cijevi ovisno o elementima koji integriraju žuti pigment (olovo i olovno-kositreni oksidi) i oker pigmente (arsenski sulfidi i hidratizirani željezovi oksidi). Sveukupno je bilo analizirano 19 oltarnih dijelova te su analize dobivenih XRF spektara omogućili identifikaciju energija i intenzitete pikova. Prilikom zračenja nužno je bilo odabrati dobru voltažu X-cijevi kako bi se odredilo prodiranje ili elektronski prijelazi koji se žele inducirati u pigmentu. Koristili su napone od 8kV i 15kV kako bi pobudili elektronske prijelaze niže energije i analizirali površinske slojeve, te napone od 25 kV i 35 kV kako bi se inducirali prijelazi više energije koji prodiru u dublje slojeve. S obzirom da raspodjela elemenata u matrici slike bila nehomogena, kvantitativna se analiza nije provela, već samo kvalitativna, dok je semi-kvantitativna aproksimacija bila procijenjena. Rezultati XRF spektra bili su izraženi u omjeru površine pika identifikacijskih elemenata u odnosu na dominantni element. Onaj element koji ima najveće područje pika klasificiran je kao dominantan element. Elementi čiji su pikovi u omjeru do 10 % klasificiraju se kao većinski zastupljeni elementi, a oni elementi čiji je omjer manji od 10 % smatraju se elementima koji su zastupljeni u manjini. Na slikama „The Adoration of the Magi“ i „Presentation of The Child in the Temple“ pronađene su velike količine olova i kositra što ukazuje na to da su autori djela kao žuti pigment koristili olovno-kositrenu žutu boju. Veliki intenzitet linija koje pripadaju olovu može se pripisati upotrebi olovnog bjelila kao pigmenta za pripremu nosača drva ili se koristio za miješanje sa žutim pigmentom kako bi ga omekšao. U ostalim djelima nema podataka pronalaska kositra u žutim pigmentima. Podatci također pokazuju pojavljivanja žutog okera sa željezom kao većinski zastupljenim elementom te pojava degradiranog okera s arsenom kao većinski zastupljenim elementom. U prvom slučaju najintenzivnija linija XRF spektra odgovara $K_{\alpha 12}$ prijelazu željeza te vrlo vjerojatno pripada oker žutoj boji (hidratizirani željezov oksid). Dok je u drugom slučaju arsen detektiran u spektrima pigmenta okera s narančastim tonalitetima koji su bili u degradiranom stanju. Ti pigmenti mogu biti arsenski sulfidi kao što su to orpiment ili realgar zbog njihove tendencije da se promjene prilikom miješanja s drugim pigmentima.²³ J. L. Ferrero i suradnici došli su do zaključka da je olovo dominantan element zbog njegove

upotrebe kao olovno bjelilo u posljednjem sloju pripreme i uporabe istoga za miješanje s ostalim pigmentima za dobivanje različitih tonova. Analizom su otkrili da je olovno-kositrena žuta boja nađena u nekoliko analiziranih radova što upućuje na utjecaj europskih škola na valencijske slikare.²²

Osim velike upotrebe ručnog XRF spektrometra pri analizi umjetničkih djela poput slika, murala i sl., česta je upotreba XRF-a i u arheologiji. Rendgenska fluorescencijska spektroskopija donijela je velike prednosti u proučavanju kulturne baštine, omogućavajući brzu, neinvazivnu analizu djela, posebice u muzejima i prilikom arheoloških iskapanja. Rezultati dobiveni analizom arheoloških artefakta mogu dati odgovore na mnoga pitanja arheologa, konzervatora ili kustosa. Brzim određivanjem kvalitativne analize pojedinog materijala, arheolozima se omogućava gruba podjela artefakta iste klase materijala (identifikacija određenih legura bakra, stakla, kamena) prije provođenja tipoloških studija ili konzervacije. Za identifikaciju pojedinog materijala dovoljan je i samo mali broj ključnih elemenata poput pigmenta u slojevima. To je dovoljno za dobivanje informacija o podrijetlu ili datiranju materijala, ili pak dobro za prepoznavanje opasnosti prilikom detekcije toksičnih elemenata. Kako bi se u potpunosti odgovorilo na pitanja o podrijetlu, datiranju ili stadijima očuvanosti, često su potrebne dodatne izotopske analize. Ručni XRF u tome ne može puno pomoći, ali s obzirom da takve analize zahtijevaju uzorkovanje, XRF može dati odgovor koji je dio uzorka najprikladniji za daljnju obradu.²⁴

XRF površinska je tehnika te prodiranje rendgenskih zraka varira i ovisi o sastavu materijala, korištenom naponu i sl. Iz tih razloga vrlo često može doći do zavaravajućih rezultata, posebice ako se površina ne očisti ili polira, ukoliko se ne ukloni tlo, beton, boja ili istrošeni slojevi. Gustoća materijala također može utjecati na dobivene rezultate. Ako objekt koji se analizira nije dovoljno gust, materijal neće moći apsorbirati rendgenske zrake. Debljina potrebna za apsorpciju ovisit će o gustoći samog materijala, tako će potrebna debljina biti veća za materijale niske gustoće kao što su to plastika ili papir. Kod slika je nešto drugačija situacija jer se one sastoje uglavnom od više različitih slojeva pa se dodatno mora paziti kako zrake ne bi prošle kroz nekoliko slojeva materijala i kao rezultat dale mješavinu kemijskih informacija svih slojeva zajedno. Također jedan od bitnih parametara prilikom mjerenja jest udaljenost analizirane površine i ručnog XRF spektrometra te geometrija i topologija promatrane površine. Idealno bi bilo da su spektrometar i površina u neposrednom kontaktu, no ponekad to nije

moguće. Što je veća udaljenost između instrumenta i površine, prikupljeni signali se smanjuju, uglavnom zbog slabljenja rendgenskih zraka niske energije iz elemenata malog atomskog broja Z . Do sličnog slabljenja signala dolazi kada je analizirana površina hrapava ili ima neki složeni, nepravilni oblik.

U radu *Archaeological analysis of Roman glass excavated from Zadar, Croatia, by a newly developed portable XRF spectrometer for glass* K. Tantrakarn i suradnici su 2008. godine XRF spektrometrom odredili kemijske karakteristike staklenih posuda koje su bile pronađene u Zadru. Tijekom iskapanja pronađeni su rimski grobovi koji datiraju od 1. stoljeća do kraja 4. odnosno početak 5. stoljeća. Specifično u ovom slučaju jest to da se koristio novo razvijen XRF spektrometar koji je omogućio analizu i lakših elemenata poput Mg i Na kao jednih od glavnih sastavnica stakla. XRF spektrometar vrlo je efektivan kada se radi o elementima čiji je atomski broj viši od atomskog broja Mg, no kada se radi o lakšim elementima poput Na to nije slučaj zbog apsorpcije rendgenskih zraka niske energije. Instrument je dizajniran tako da koristi novi SDD sistem s polimernim prozorom i uvećanom vakuumskom komorom za uzorkovanje kako bi se proširila sposobnost mjerenja prijenosnog sustava na lakše elemente. Prenosivi XRF spektrometar modela OURSTEX 100FA-ILL se sastoji od rendgenske cijevi s Pd metom čiji napon iznosi 40 kV. Detektor SDD ima aktivnu površinu od 5 mm^2 dodatno opremljen MOXTEK AP3.3 polimernim prozorima koji omogućuju odličan rendgenski prijenos u rasponu niske energije do Be-K_α , gdje berilijevi prozori nisu učinkoviti. Za analizu su uzeti uzorci ravne površine bez ili s vrlo malo korozije te su bili prethodno očišćeni etanolom. Napravljena je usporedba dobivenih rezultata dobivenih XRF instrumentom OURSTEX 100FA-II i novo dizajniranog XRF-a te je bilo uočeno povećanje intenziteta pikova. Upravo to potvrđuje kako novi instrument omogućuje mjerenje Na i Mg u staklu. Određen je linearan odnos koncentracije Na/Mg i XRF intenziteta što još jednom potvrđuje i omogućuje određivanje kvantitativnu analizu Na i Mg u uzorcima stakla. Iskopani su predmeti bili grubo podijeljeni u nekoliko kategorija, zvonaste tikvice, mali kvadratni vrčevi, male boce s četiri udubljenja. Dokazano je da su svi uzorci zapravo soda-vapneno-silikatno staklo. Određeni su maseni udjeli elemenata u staklu, Na_2O varira između 14 i 22 %, MgO , CaO i Al_2O_3 imaju uglavnom konstantan udio od 0,5, 4,0 i 1,2 %. K_2O uglavnom je prisutan u rasponu od 0,1-0,4 %, ali se pokazuje veća zatupljenost čak oko 0,7 % u setu zelenih staklenih tanjura i zdjela. Ostali elementi poput olova, magnezija, antimona zastupljeni su u manjim količinama. Magnezij i antimon imaju vrlo važnu ulogu u obezbojenju analiziranog stakla. Do obezbojenja stakla dolazi jer magnezij i antimon

reduciraju Fe^{3+} u Fe^{2+} u rastopljenom staklu što se očituje u svjetlo žutoj, a ne zelenoj boji prilikom hlađenja stakla.²⁶ Zanimljivo je bilo da se antimon nalazio samo u onom staklu koje je sadržavalo nečistoće željeza višim od 0,32 %, dok se magnezijev oksid dodavao u staklo više čistoće (udio željeza manje od 0,32 %). Pretpostavka je da se antimon dodavao za obezbojenje stakla manjeg stupnja čistoće kako bi se dobila ista ili bolja kvaliteta staklenog proizvoda.²⁵ Ovo je samo jedan u nizu primjera kako se XRF metode koriste u arheološkim granama. Napretkom tehnologije smanjila se i negativna strana XRF spektrometra, tj. ne detektiranje elemenata nižeg atomskog broja, što je u ovom slučaju bilo itekako moguće.

2.1.7 Zaključak

Prenosivi XRF spektrometar moćan je i svestran alat koji se koristi prilikom analiza. Mogućnost brzog i točnog određivanja kvantitativnog i kvalitativnog kemijskog sastava uzorka svrstava ga u jedan od često upotrebljivih instrumenata kada se govori o analitičkim metodama analize. Njegova najveća prednost upravo je ne destruktivna priroda kojom uzorak ostaje neoštećen. Brzina također pridonosi upotrebi ručnog XRF-a koja omogućuje da analiza bude napravljena na licu mjesta. Mogućnost prenosivosti jedan je od velikih benefita metode jer upravo to omogućuje obavljanje analize „in situ“. To je često potrebno kada se govori o povijesnim objektima koji se ne smiju ili nisu u stanju micati se s originalne lokacije. XRF ima veliku primjenu u umjetnosti kako bi se odredila autentičnost pojedinog djela, a također je bitan i za potrebnu konzervaciju djela. Analizama daje podatke potrebne za restauraciju ili samo očuvanje djela. Arheolozi XRF koriste u iskapanjima gdje kvalitativnom ili kvantitativnom analizom mogu provjeriti autentičnost objekata. Mana XRF-a leži u ne detektiranju elemenata s malim atomskim brojem Z, ali kao što je to vidljivo u radu *Archaeological analysis of Roman glass excavated from Zadar, Croatia, by a newly developed portable XRF spectrometer for glass* (K. Tantrakarn i suradnici, 2008.) i taj problem naišao je na rješenje. Zaključno, s obzirom na jednostavnost i ne razarajući karakter, XRF metode široko su primjenjive. Tehnološki napredak i dalje omogućuje razvitak rendgenske fluorescencije te dodatna poboljšanja mogu definitivno pomoći budućim analizama.

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. P. Brouwer, *Theory of XRF (Getting acquainted with the principles)*, PANalytical BV, The Netherlands, 2003.
2. P. Acquafredda, *XRF technique* (2019.)
3. P. J. Potts, M. West, *Portable X-ray Fluorescence Spectrometry Capabilities for Situ Analysis*, RSC Publishing, 2008, Chapter 1 and 2
4. G. Buzanich, P. Wobrauschek, C. Streli, A. Markowicz, D. Wegrzynek, E. Chinea-Cano, M. Griesser, K. Uhlir, *Part II (Portable ART analyzer)-development of a XFR spectrometer adapted for the study artworks in the Kunsthistorisches Museum, Vienna*
5. G. Buzanich, P. Wobrauschek, C. Streli, A. Markowicz, D. Wegrzynek, E. Chinea-Cano, S. Bamford, *Spectrochim. Acta B* 2007, 62, 1252.
6. G. Buzanich, *Portables Röntgenfluoreszenzspektrometer mit Vakuumkammer: In situ Analysen von Objekten aus Kunst und Archäometrie*, VDM Verlag: Saarbrücken, 2008.
7. A. G. Revenko, *X-ray fluorescence analysis: State-of-the-art and trends of development (Review)*, 2000
8. Analytical Methods Committee AMCTB No.108, RSC Publishing Themed Collection, 2021, <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2021/ay/d1ay90094c> "<https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2021/ay/d1ay90094c>" (datum pristupa 17. srpnja 2023.)
9. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Analytical_Sciences_Digital_Library/Courseware/Introduction_to_XRF_-_An_Analytical_Perspective/4._Applications_of_XRF](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Analytical_Sciences_Digital_Library/Courseware/Introduction_to_XRF_-_An_Analytical_Perspective/4._Applications_of_XRF) (datum pristupa 17. srpnja 2023.)
10. M. Mantler, M. Schreiner, *X-ray Fluorescence Spectrometry in Art and Archaeology*, 2000
11. r. Cesareo, G. E. Gigante, P. Canegallo, A. Castellano, J. S. Iwanczyk and A. Dabrowski, *Nucl. Instrum. Methods A* 380, 440 (1998.)
12. A. Longoni, C. Fiorini, P. Leutenegger, S. Sciuti, G. Fronterotta, L. Strüder and P. Lechner, *Nucl. Instrum. Methods A* 409, 407 (1998.)
13. https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRF.html (datum pristupa 20. srpnja 2023.)
14. *Portable X-ray Fluorescence Spectrometry: Capabilities for In Situ Analysis (Chapter 3)*, P. J. Potts, M. West.

15. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Analytical_Sciences_Digital_Library/Courseware/Introduction_to_XRF_-_An_Analytical_Perspective/4._Applications_of_XRF](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Analytical_Sciences_Digital_Library/Courseware/Introduction_to_XRF_-_An_Analytical_Perspective/4._Applications_of_XRF) (datum pristupa 19. srpnja 2023.)
16. <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/elemental-analyzers/handheld-xrf-spectrometers/handheld-xrf-applications.html> (datum pristupa 19. srpnja 2023.)
17. P. Sarrazin, G. Chiari, M. Gailhanou, *A portable noninvasive XRD-XRF instrument for the study of art objects*, 2009
18. A. Križnar, F. J. Ager, C. Caliri, F. P. Romano, M. A. Respaldiza, M. A. Gómez-Morón, L. Núñez, R. Magdaleno, *Study of two large-dimension Murillo's paintings by means of macro X-ray fluorescence imaging, point X-ray fluorescence analysis, and stratigraphic studied*, 2018
19. C. Seccaroni, P. Moiola. *Fluorescenza X: Prontuario per l'analisi XRF portatile applicata a superfici policrome*, Nardini editore, Firenze 2004.
20. M. Spring, C. Higgitt, D. Saunders, *Natio. Gallery Tech. Bull.* 2005, 26, 56
21. L. Robinet, M. Spring, S. Pages-Camagna, D. Vantelon, N. Trcera, *Anal. Chem.* 2011, 83, 5145
22. J. L. Ferrero, C. Roldán, M. Ardid, E. Navarro, *X-ray fluorescence analysis of yellow pigment sin altarpieces by Valencian artist of the XV and XVI centuries*, 1999
23. J. Petit, J. Roire, H. Valot, *Des liants et des couleurs pour servir aux artistes peintres et aux restaurateurs*, EREC Éditeur, Puteaux, France, 1995
24. Analytical Methods Committee AMCTB No.108, *Hand-held X-ray fluorescence analysis of archaeological artefacts: challenges, advantages and limitations*, 2021
25. K. Tantrakarn, N. Kato, A. Hokura, I. Nakai, Y. Fujii, S. Gluščević, *Archaeological analysis of Roman glass excavated from Zadar, Croatia, by a newly developed portablen XRF spectrometer for glass*, 2009.
26. I. C. Freestone, M. Bimson, D. Buckton, *ANNALES.* 1988, 11, 271.