

Spektroskopske metode u analizi umjetnina

Muravec Dević, Loredana

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:217:512199>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-13**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Loredana Muravec Dević

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

Spektroskopske metode u analizi umjetnina

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za analitičku kemiju

Mentor rada: prof. dr. sc. Predrag Novak

Zagreb, 2024. godina.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

21. srpnja 2024.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

20. rujna 2024.

Mentor rada: prof. dr. sc. Predrag Novak

Potpis:

Sadržaj

| | |
|---|-------|
| § SAŽETAK..... | VII |
| § 1. UVOD..... | 1 |
| 1.1. Znanstvenici i umjetnici..... | 1 |
| 1.2. Materijali..... | 1 |
| 1.3. Analitički pristupi pri analizi umjetničkih slika..... | 2 |
| § 2. SPEKTROSKOPSKE METODE U ANALIZI UMJETNINA | 4 |
| 2.1. Analiza prirodnih i sintetskih organskih pigmenata korištenjem metoda temeljenih na spektrometriji masa(MS) | 4 |
| 2.1.1. Prirodna organska jezera i sintetski organski pigmenti (SOP-ovi)..... | 4 |
| 2.1.2. spektrometrija masa(MS)..... | 6 |
| 2.1.3. Spregnuti sustav piroliza – plinska kromatografija –spektrometrija masa(Py-GC/MS)..... | 6 |
| 2.1.4. Spregnuti sustavi tekućinska kromatografija visoke učinkovitosti –spektrometrija masa (HPLC-MS) i laserska desorpcija –spektrometrija masa vremena leta (LD-TOF-MS)..... | 8 |
| 2.1.5. Spregnuti sustav multikolektor – induktivno spregnuta plazma –spektrometrija masa (MC-ICP-MS)..... | 9 |
| 2.2. Analiza organskih i anorganskih pigmenata korištenjem metoda Ramanove spektroskopije | 12 |
| 2.2.1. Ramanov efekt i princip Ramanove spektroskopije | 12 |
| 2.2.2. Ramanova mikroskopija | 13 |
| 2.2.3. Površinski poboljšana Ramanova spektroskopija (SERS)..... | 16 |
| 2.2.4. Mikroprostorno pomaknuta Ramanova spektroskopija (micro – SORS) | 18 |
| 2.3. Neinvazivna i nedestruktivna analiza umjetničkih pigmenata, boja i slika pomoću metoda temeljenih na X – zračenju | 20 |
| 2.3.1. Princip rendgenske fluorescencije (XRF)..... | 20 |
| 2.3.2. Makroskopsko snimanje rendgenskom fluorescencijom (MA - XRF)..... | 23 |
| 2.3.3. Princip rendgenske difrakcije (XRD) | 25 |
| § 3. LITERATURNI IZVORI..... | XXVII |

§ Sažetak

Umjetnička djela imaju izuzetnu društvenu i povijesnu vrijednost, stoga je njihova identifikacija i evaluacija ključna pri istraživanju njihovog podrijetla i kulturno – povijesnog značaja, kao i pri detekciji krivotvorenih djela. Tijekom godina razvijene su brojne analitičke metode koje olakšavaju taj posao, a mnoge od njih oslanjaju se na analizu pigmenata korištenih pri stvaranju djela. Različite vrste pigmenata svjedoče o pojedinim povijesnim razdobljima, npr. u antičko doba, boje i pigmenti uglavnom su dobivani ekstrakcijom iz biljaka ili metabolizama insekata, dok je sredinom 19. stoljeća započela upotreba sintetskih organskih pigmenata (SOP – ova).

Korištenje različitih analitičkih metoda pruža nam širok opseg informacija o istraživanom djelu, a upotrebljavane metode sežu od neinvazivnih pristupa do pristupa uzorkovanja. Neke od najčešće korištenih metoda obuhvaćaju spregnute sustave koji uključuju spektrometriju masa (MS), metode Ramanove spektroskopije i metode temeljene na X – zračenju.

Metode temeljene na spektrometriji masa (MS) podrazumijevaju mjerenje omjera mase i naboja (m/z) jedne ili više molekula prisutnih u istraživanom uzorku. Pri analizi umjetnina glavnu prepreku predstavljala je velika raznolikost pigmenata te njihova podložnost kemijskim promjenama, stoga su spregnuti sustavi temeljeni na spektrometriji MS od iznimne važnosti pri nadilaženju te prepreke. Pri analizi umjetnina također je veoma bitno primijeniti metodu koja neće biti destruktivna za analizirano djelo, stoga je Ramanova spektroskopija jedna od najpovoljnijih i najčešće korištenih tehnika u polju analize umjetnina, a fokusiranjem laserske zrake na uzorak ili direktno na umjetničko djelo moguće je snimiti molekulski spektar pigmenata, što omogućuje relativno brzu i nedestruktivnu identifikaciju pigmenata. U mnogim studijama često se primjenjuju i metode rendgenske fluorescencije za nedestruktivnu analizu i karakterizaciju pigmenata, sitnih uzoraka i slika. Mnoge od njih pružaju potpuni pregled pigmenata koji tvore umjetničko djelo te daju informacije o autentičnosti djela.

§ 1. UVOD

1.1. Znanstvenici i umjetnici

Umjetnička djela svjedoče o iznimnom talentu, nadahnuću i naporu jednog umjetnika, zbog čega imaju izuzetnu društvenu i povijesnu vrijednost. Identifikacija te evaluacija umjetnina ključna je pri istraživanju njihovog podrijetla i kulturno-povijesnog značaja, kao i pri detekciji krivotvorenih djela. Uloga znanstvenika od iznimne je važnosti pri evaluaciji umjetnina, posebice umjetničkih slika, a znanstvena analiza oslanja se na izbor i primjenu niza pristupa koji sežu od neinvazivnih metoda analize do analize na licu mjesta, odnosno pristupa uzorkovanja.

Pri tumačenju rezultata kemijske analize umjetničkih djela, ključno je dobro poznavanje povijesti i podrijetla određenog umjetničkog djela te poznavanje umjetničke tehnike autora djela, što obuhvaća proučavanje poteza kistom, potpisa slikara te uočavanje detalja i stilskih elemenata karakterističnih za pojedinog umjetnika. Osim toga, nužno je poznavanje sastavnih materijala koji tvore određenu umjetničku sliku, a s obzirom da je tijekom vremena odabir korištenih materijala ovisio o njihovoj dostupnosti u pojedinom povijesnom razdoblju, poznavanje istih omogućuje svrstavanje određenog umjetničkog djela u konkretno povijesno razdoblje, što je ključno kako bi se uspješno utvrdilo radi li se o autentičnom umjetničkom djelu ili je riječ o krivotvorini.

1.2. Materijali

Sastavni dio svake umjetničke slike je tzv. “nosač” tj. materijal na koji se nanosi boja, a kao nosač može se upotrijebiti npr. pamučno ili laneno platno nategnuto preko drvenog okvira, papir, drvene ploče, metal, staklo, plastika itd., a upotreba pojedinih vrsta nosača karakteristična je za određena povijesna razdoblja. Na primjer, drvene ploče i laneno platno tipični su za razdoblje srednjeg vijeka gdje se slikalo pomoću tempera, dok su lesanit i šperploča karakteristični za slikarstvo 20. stoljeća. Platna nerijetko mogu poslužiti kao vrlo važno sredstvo pri datiranju umjetničke slike u određeno razdoblje ili pri identificiranju njezinog autora. Korištenjem X – radiografije moguće je identificirati vrstu korištenog drva te razumjeti vrstu tkanja platna, njegovu debljinu, način bojanja niti te gustoću niti.

Prilikom identifikacije slika važno je i poznavanje korištenih lakova, pigmentata te veziva. Lakovi su smjesa prirodnih ili sintetskih smola te se suše pri nanošenju na površinu nosača. Detekcija specifične vrste laka analitičaru daje informaciju o tehnici slikanja i mogućim restauracijama, dok prisutnost sintetskih lakova pomaže prilikom smještanja slike u određeno povijesno razdoblje. Pigmenti i veziva koriste se još od davnina, a umjetnici i obrtnici stoljećima su eksperimentirali s materijalima nastojeći poboljšati kvalitetu te izgled svojih umjetničkih djela. Različite vrste pigmentata i veziva svjedoče o pojedinim povijesnim razdobljima, stoga je njihova analiza ključna kako bi se utvrdilo podrijetlo slika.

Vezivni materijali mogu biti tradicionalni ili moderni. Tradicionalna veziva prirodne su biljne ili životinjske tvari, a obuhvaćaju proteine, ugljikohidrate, glicerolipide te voskove, dok se danas kao veziva upotrebljavaju sintetski polimeri – vinilne, akrilne i alkidne smole te polistiren. Pigmenti se prema podrijetlu, kemijskom sastavu te boji mogu klasificirati kao organski i anorganski.

Prilikom proizvodnje novih pigmentata, njihova postojanost često nije bivala istražena prije njihovog uvođenja na tržište, što je ponekad rezultiralo pojavom diskoloracije pigmentata. Jedan od poznatijih slučajeva pojave diskoloracije uzrokovan je korištenjem žarkocrvenog pigmenta eozina, poznatijeg pod nazivom “Geranium lake”. Radi se o djelima Vincenta van Gogha pod nazivom *Iris* i *Roses* gdje je došlo do prelaska ljubičaste boje u plavu te ružičaste boje u bijelu. Stupanj promjene analiziran je primjenom kombinacije neinvazivnih metoda makroskopskog mapiranja, X – radiografije, refleksijske spektroskopije i rendgenske radiografije s mikroanalitičkim tehnikama, a dobiveni rezultati poslužili su za vizualizaciju izvornih izgleda djela.³

1.3. Analitički pristupi pri analizi umjetničkih slika

Pri analizi umjetničkih slika moguće je koristiti širok spektar analitičkih metoda koje obuhvaćaju nedestruktivne tj. neinvazivne metode (hiperspektralno/multispektralno snimanje, točkasta analiza i mapiranje pomoću rendgenoluminiscencije (XRF), kristalografija X-zraka (XRD), Ramanova spektroskopija, X-ray radiografija, FORS (eng. Fiber Optic Reflectance spectroscopy), infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR), skenirajuća elektronska mikroskopija s energetsom disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (SEM-EDX) itd.) te metode uzorkovanja tj. mikrodestruktivne metode (spregnuti sustav plinska kromatografija – spektrometrija masa (GC-MS), spregnuti sustav tekućinska kromatografija

visoke učinkovitosti – spektrometrija masa (HPLC-MS), induktivno spregnuta plazma spektrometrija masa (ICP-MS), površinski pojačana Ramanova spektroskopija (SERS) itd.). Pojedine analitičke metode razlikuju se prema opsegu informacija koje nam pružaju te prema načinu njihove primjene na određene sustave koje želimo istražiti. Prilikom analize umjetničkog djela, važno je osigurati da slike nisu podvrgnute značajnim oštećenjima tijekom uzorkovanja, stoga analiza često započinje primjenom neinvazivnih metoda, dok su metode uzorkovanja korištene kako bi nam pružale informacije o stratigrafiji i specifičnim vezivima i pigmentima.

Glavna svrha ovog završnog rada je dati uvid u način primjene nekih od najznačajnijih analitičkih metoda korištenih za analizu umjetničkih slika – spregnute sustave koji uključuju spektrometriju MS, metode Ramanove spektroskopije i tehnike temeljene na X – zračenju. Cilj je teorijski objasniti djelovanje pojedinih metoda, utvrditi njihovu efikasnost, istražiti prednosti i mane korištenja pojedinih metoda te istaknuti neke od slučajeva primjene pojedinih metoda pri analizi svjetski poznatih umjetničkih slika.¹

§ 2. SPEKTROSKOPSKE METODE U ANALIZI UMJETNINA

2.1. Analiza prirodnih i sintetskih organskih pigmenata korištenjem metoda temeljenih na spektrometriji masa (MS)

2.1.1. Prirodni organski jezerski pigmenti i sintetski organski pigmenti (SOP-ovi)

Organski jezerski pigmenti dobivaju se taloženjem u obliku soli, adsorpcijom na inertnim bezbojnim supstratima i/ili kompleksiranjem u obliku metalnih soli. Ovim postupkom dobivaju se obojene netopive čestice koje je moguće odvojiti taloženjem, filtracijom te sušenjem, pri čemu se dobiva čvrsti jezerski pigment. Prilikom proizvodnje jezerskih pigmenata, najčešće upotrebljavane soli su kalijev aluminijev sulfat tj. stipsa ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$), kalcijev sulfat tj. kreda ($CaSO_4$) te kalcijev sulfat dihidrat tj. gips ($CaSO_4 \cdot 2 H_2O$), a prisutnost različitih metalnih kationa utječe na nijansu proizvedene boje.¹

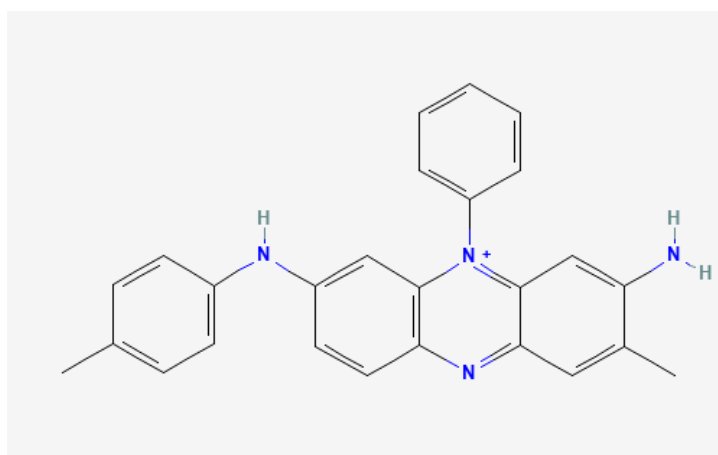
U antičko doba, boje i pigmenti uglavnom su dobivani ekstrakcijom iz biljaka te metabolizama insekata i mekušaca, a dobivene boje korištene su za bojanje tekstila te pripremu organskih pigmenata. Drevni Egipćani zaslužni su za razvoj ekstrakcijskih postupaka za dobivanje pigmenata, a jedno od njihovih najvećih otkrića svakako je plemeniti tirski ljubičasti pigment,⁵ identificiran na zidnoj fresci nađenoj u Theri.⁶ U današnje doba može se pripraviti ekstrakcijom iz jestivog morskog puža, bodljikavog volka (*Murex brandaris*).⁴ Također je uočena i široka primjena crvenog pigmenta “Madder red” dobivenog iz korijena biljke bojadisarskog broća (*Rubia tinctorum*), a pigment je identificiran na fresci čuvanoj u Kući Vetti smještenoj u rimskom gradu Pompeji.⁷



Slika 1. Freska pronadena u Kući Vetti smještenoj u Pompejima, sadrži crveni pigment “Madder red” dobiven ekstrakcijom iz korijena biljke bojadisarskog broća (*Rubia tinctorum*)⁷; prikaz sakupljača šafrana na fresci iz There, sadrži tirski ljubičasti pigment.⁵

Zahvaljujući razvoju organske kemije i dostupnosti jakih kiselina i baza, krajem 18. stoljeća došlo je do razvoja kvalitetnijih organskih boja i jezerskih pigmenata. Dostupnost sumpora i sumporne kiseline dovela je do izolacije pigmenta alizarina 1868. godine, a za ovo otkriće zaslužni su njemački kemičari Carl Gräbe i Carl Lieberman.¹ No, takvo otkriće dovelo je do postupnog smanjenja proizvodnje prirodnih boja i organskih pigmenata.

Sintetski pigmenti (SOP – ovi) mogu se podijeliti u dvije skupine; azo pigmenti (sadrže azo funkcijsku skupinu) i policiklički pigmenti (razlikuju se prema broju i vrsti prstenova koji tvore aromatsku strukturu). Unutar dviju skupina, pigmenti se dodatno klasificiraju na temelju njihove kemijske strukture. Proizvodnja azo pigmenata temelji se na reakciji diazonijevog spoja s komponentom koja služi kao “spojnica”, a odabir vrste spojnice pomaže nam pri klasifikaciji pigmenata. Prvim dobivenim sintetskim pigmentom smatra se anilinska ljubičasta “Mauveine” (policiklički pigment), proizvedena 1856. godine od strane Williama Henryja Perkina.⁸



Slika 2. Strukturna formula anilinskog ljubičastog pigmenta “Mauveinea”, prvog policikličkog sintetskog organskog pigmenta proizvedenog 1856. godine.⁹

Godine 1863. Fredrick Field sintetizirao je prvi azo pigment jarko žute boje “Field’s yellow”, a to je potaknulo sintezu mnogih drugih pigmenata koji su ubrzo postali dostupni umjetnicima diljem svijeta.¹⁰ No, mnogi proizvedeni pigmenti komercijalizirani su prije istraživanja svojstva postojanosti, što je uzrokovalo pojavu diskoloracije na umjetničkim slikama. Sintetski organski pigmenti trenutno dominiraju tržištem te su gotovo u potpunosti zamijenili tradicionalna prirodna organska bojila.

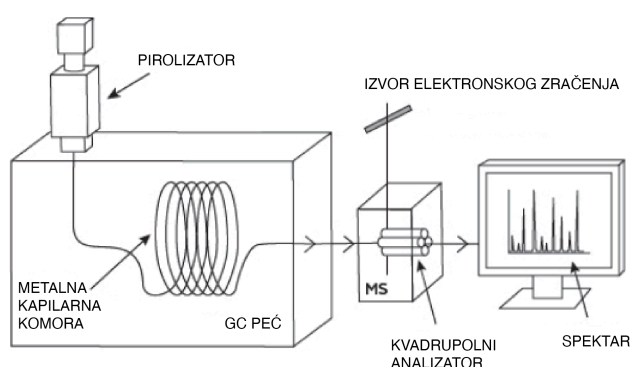
Analiza i identifikacija suvremenih organskih pigmenata i sintetičkih veziva donedavno je bila poprilično izazovna, a glavnu prepreku predstavljala je velika raznolikost različitih pigmenata te njihova podložnost kemijskim promjenama. Prepreka je prevladana primjenom metoda temeljenih na spektrometriji MS, a neke od njih su spregnuti sustav Py-GC/MS te spregnuti sustavi LD-TOF-MS, LA-ICP-MS i MC-ICP-MS.

2.1.2. Spektrometrija masa (MS)

Spektrometrija MS važan je analitički alat koji se koristi za mjerenje omjera mase i naboja (m/z) jedne ili više molekula prisutnih u istraživanom uzorku. Dobivena mjerenja često se koriste kako bi se izračunala točna molekulska masa komponenata uzorka, a spektrometrija masa od iznimne su koristi prilikom identifikacije nepoznatih kemijskih vrsta, kvantifikacije poznatih kemijskih spojeva te za određivanje strukture i kemijskih svojstava molekula. Spektrometar MS sastoji se od ionizacijskog izvora, analizatora mase te sustava detekcije iona, a kao produkt analize dobiva se spektar masa.¹²

2.1.3. Spregnuti sustav piroliza – plinska kromatografija –spektrometrija masa (Py-GC/MS)

Spregnuti sustav Py-GC/MS izuzetno je korisna metoda pri analizi sintetičkih polimernih veziva te pri identifikaciji organskih pigmenata. Identifikacija sintetičkih polimera zahtjevnija je zbog njihove velike molekulske mase, nehlapljivosti te niske topljivosti u otapalima, stoga je primjena pirolize od iznimne važnosti za proces analize. Piroliza omogućuje lomljenje polimera pri čemu nastaju manji, hlapljivi fragmenti koji potom putuju do plinskog kromatografa gdje bivaju nošeni strujom plina (He ili N_2) do kolone. Komponente se razdvajaju na temelju razlike u njihovim retencijskim vremenima (vrijeme potrebno da pojedina komponenta eluira iz kolone). Eluirane komponente ioniziraju se u spektrometru masa, a atomi i molekule bivaju identificirani pomoću dobivenog spektra.



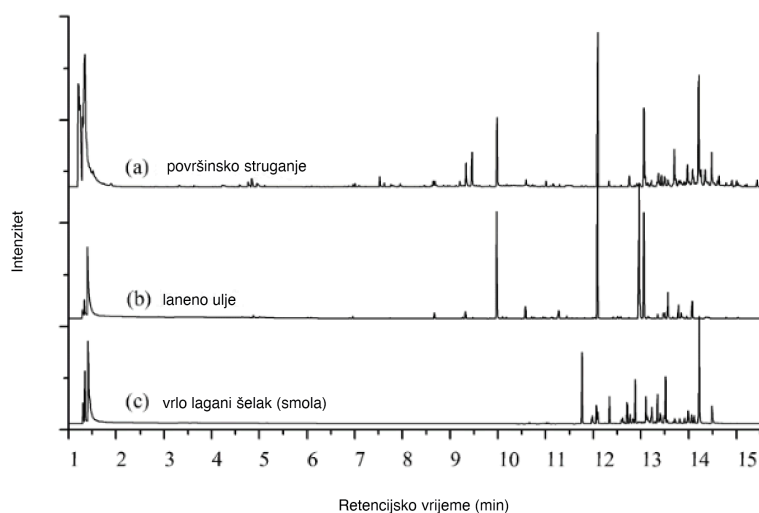
Slika 4. Shematski prikaz sustava Py-GC/MS.¹¹

Jedan od najpoznatijih slučajeva primjene sustava Py-GC/MS svakako je slučaj analize krivotvorenog djela Roberta Trottera, pod nazivom *Village Scene with Horse and Honn & Company Factory* (1985.). Robert Trotter djelovao je u periodu od 1980. do 1990., a krivotvorio je djela američkih primitivnih narodnih umjetnika 19. stoljeća.



Slika 5. Djelo Roberta L. Trottera, *Village Scene with Horse and Honn & Company Factory* (ulje na platnu, 1985.).¹⁴

Za analizu spomenutog djela korištene su neinvazivne metode (mapiranje, XRF i Ramanova mikroskopija), a dodatne informacije dobivene su primjenom FTIR – mikrospektroskopije te Py-GC/MS. Za analizu uzorka zelene boje prethodno derivatiziranog pomoću tetrametilamonijevog hidroksida (TMAH) korišten je dvostruki pirolizacijski sustav Frontier Lab Py-2020D sa sučeljem pri 320 °C za plinski kromatograf Agilent Technologies 7820A te detektor 5975. Analiza je poslužila za identifikaciju korištenog veziva i laka, a pirogram prikazan na slici 6. otkriva istovremenu prisutnost ulja, proteina, “Hansa Yellow” pigmenta, neizbijeljenog šelaka te tragove borove smole u analiziranom uzorku. Spomenuta kombinacija komponenata površinskog sloja identična je kao i kod krivotvorine portreta iz 15. stoljeća (1923., Nacionalna galerija u Londonu), što je uvelike pomoglo kako bi se Trotterovo djelo okarakteriziralo kao krivotvorina.^{11,13}



Slika 6. Pirogram GC-MS uzorka zelene boje prethodno derivatiziranog pomoću TMAH (a), uzorak lanenog ulja (b), uzorak šelaka (smole) (c).¹³

Usprkos sposobnosti detekcije netopivih pigmentata, ova metoda ne pruža nam informacije o kemijski i toplinski stabilnim pigmentima. Mnogi razredi pigmentata imaju zajedničku strukturu te se razlikuju isključivo prema prirodi ili položaju supstituenata na aromatskim prstenovima, stoga piroliza takvih uzoraka često kao produkt daje zajedničke fragmente.

2.1.4. Spregnuti sustavi tekućinska kromatografija visoke učinkovitosti –spektrometrija masa (HPLC-MS) i laserska desorpcija –spektrometrija masa vremena leta (LD-TOF-MS)

Vezani sustav HPLC-MS podrazumijeva prolazak analizirane tvari ili smjese kroz stupac kolone pumpanjem mobilne faze pod visokim tlakom kroz sami stupac. Prednosti korištenja metode HPLC-MS su veća selektivnost i osjetljivost te mogućnost izvođenja kvantitativne i kvalitativne analize. Jedan od slučajeva primjene sustava HPLC-MS je slučaj analize slike *The Virgin and Child with an Angel* za koju se pretpostavljalo da je djelo renesansnog talijanskog umjetnika Francesca Francie (15. stoljeće). Analiza provedena na znanstvenom odjelu Nacionalne galerije u Londonu pokazala je da je crveni pigment korišten na slici zapravo crveni jezerski pigment “Madder red” ekstrahiran iz bojadisarskog broća (*Rubia tinctorum*) tek u 19. stoljeću, što je potvrdilo da se radi o krivotvorini.¹¹

Vezani sustav LD-TOF-MS pokazao se kao vrlo korisna metoda za identifikaciju suvremenih organskih pigmentata, a uključuje desorpciju iona u organskim spojevima te njihovu identifikaciju pomoću spektrometra TOF-MS. Analizator mase TOF je cijev za odvoženje iona, a radi po principu ubrzavanja iona bez primjene električnog polja, a ioni se potom gibaju

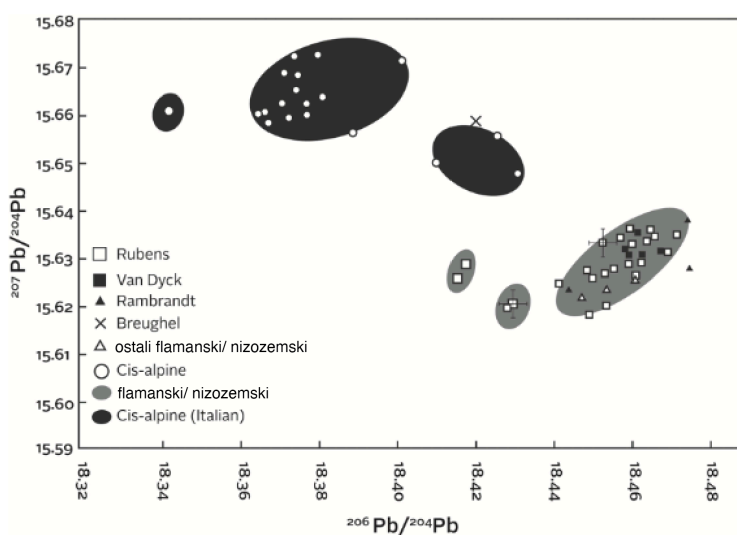
konstantnom brzinom prema detektoru. Jednako nabijeni ioni imat će istu kinetičku energiju i njihova će brzina ovisiti o omjeru mase i naboja iona (m/z), dok će težim česticama trebati više vremena da dođu do detektora. Ova metoda pokazala se veoma korisnom pri analizi nekoliko umjetnina za koje se sumnjalo da su krivotvorena djela američkog ekspresionističkog slikara Jacksona Pollocka (1912.-1956. godine). Tim znanstvenika s Harvarda (2005. godina) primijenio je metode LD-TOF-MS i Py-GC-MS za analizu pigmenata i vezivnih medija korištenih na spomenutim slikama. Detektiran je crveni pigment koji nije bio dostupan na tržištu tijekom Pollockovog djelovanja te narančasti i smeđi pigmenti koji su na tržište izbačeni tek 1971. odnosno 1986. godine. Primjena metode Py-GC-MS također je ukazala na prisutnost terpolimera korištenog za proizvodnju srebrne boje, komercijalno dostupnog tek od 1970. godine. Time je opovrgnuta autentičnost istraživanih djela.¹¹

2.1.5. Spregnuti sustav multikolektor – induktivno spregnuta plazma –spektometrija masa (MC-ICP-MS)

Spregnuti sustav MC-ICP-MS prepoznat je kao vrlo korisna tehnika za određivanje izotopnih omjera olova za provjeru autentičnosti umjetničkih slika, a takav sustav obuhvaća izvor s induktivno spregnutom plazmom (ICP), energetski filter, analizator magnetskog sektora i više kolektora za mjerenje iona. Ioni se proizvode uvođenjem uzorka u induktivno spregnutu plazmu koja uklanja elektrone i tvori pozitivno nabijene ione (moguće je kombinirati i lasersko otparavanje, LA-ICP-MS pomoću kojeg se uzorak pretvara u aerosol čestica nošenih helijem), a potom ioni prolaze kroz analizator gdje se stvara snop energijski sličnih iona (ioni se razdvajaju na temelju omjera mase i naboja (m/z) primjenom magnetskog polja). Razdvojeni snopovi usmjeravaju se u kolektore gdje se pretvaraju u napon, usporedbom napona u pojedinim kolektorima moguće je odrediti izotopne omjere.^{11,15}

Otkriveno je da izotopni omjer olova prisutan na slikama može biti koristan alat pri identifikaciji lokaliteta rude olova iz koje je metalno olovo ekstrahirano prije pretvorbe u olovo (II) karbonat ($PbCO_3$), stoga je poznavanje izotopnog omjera olova vrlo važno za autentifikaciju umjetnina. Bijelo olovo ($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$), u 17. se stoljeću intenzivno koristilo kao bijeli pigment pri izradi slika, sve dok krajem 18. stoljeća nije zamijenjeno cinkovim oksidom (ZnO), a početkom 20. stoljeća počela je uporaba titanijevog dioksida (TiO_2) kao bijelog pigmenta. Prednost ovakve analize svakako leži u činjenici da je za analizu potrebna jako mala količina uzorka (red veličine 1 μg).

Postoje četiri prirodna izotopa olova – ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb i ^{208}Pb , a posljednja tri navedena djelomično potječu od radioaktivnog raspada izotopa ^{238}U , ^{235}U te ^{232}Th , stoga njihova koncentracija varira u stijenkama koje pripadaju različitim lokalitetima. Koncentracija izotopa ^{204}Pb stabilna je te se ne mijenja s vremenom, stoga je moguće formirati dijagram omjera $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (apscisa, x-os) i $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (ordinata, y-os) koji sadrži informaciju o podrijetlu rude olova iz koje je ono ekstrahirano (slika 7.). Studija iz 2005. godine oslanja se na djela Petera Paula Rubensa, Anthonyija van Dycka te drugih velikih majstora pri analizi bijelog olova tj. pri istraživanju omjera količine izotopa olova prisutnih u korištenim pigmentima. Dobiveni raspon omjera uspoređivan je s podacima za cis – alpske (talijanske) uzorke pigmenata te mnoge druge, a opisana studija bila je od velikog značaja pri razvoju i primjeni metode MC-ICP-MS za analizu umjetnina.¹⁶



Slika 7. Podrijetlo rude olova iz koje je ekstrahirano olovo za nastajanje bijelog pigmenta korištenog na umjetničkim slikama.¹¹

Jedan od slučajeva primjene sustava MC-ICP-MS svakako je autentifikacija djela nizozemskog baroknog slikara Johannes Vermeera pod nazivom *Saint Praxedis*. Dugi niz godina za spomenuto se djelo sumnjalo da nije rad Johannes Vermeera te se smatralo da djelo ne potječe iz Nizozemske već iz Italije. Spomenuta sumnja opovrgnuta je 2014. godine analizom male količine uzorka bijelog olova prikupljenog sa *Saint Praxedis*, a uzorak je uspoređen s uzorkom prikupljenim s poznatog Vermeerovog djela *Diana and Her Companions*. Analizom je utvrđeno da se u oba slučaja radi o bijelom pigmentu flamansko-nizozemskog podrijetla (slika 7.) te je uočeno blisko podudaranje struktura uzoraka prikupljenih s djela *Saint*

Praxedis te *Diana and Her Companions*. Time je potvrđeno da je djelo *Saint Praxedis* svakako rad Johannes Vermeera.



Slika 8. Djela Johannes Vermeera, *Saint Praxedis* (lijevo); *Diana and Her Companions* (desno).¹⁷

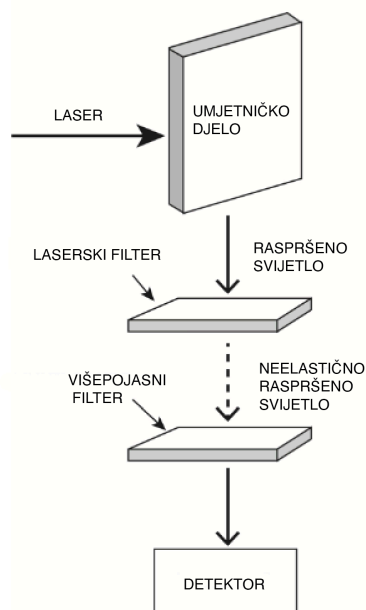
2.2. Analiza organskih i anorganskih pigmentata korištenjem metoda Ramanove spektroskopije

Ramanova spektroskopija jedna je od najčešće korištenih i najprikladnijih tehnika korištenih na polju analize umjetnina. Korištenje Ramanove spektroskopije omogućuje relativno brzu i nedestruktivnu identifikaciju pigmentata, a fokusiranjem laserske zrake na uzorak ili direktno na umjetničko djelo moguće je snimiti vibracijski spektar pigmentata. Tijekom prvog desetljeća tekućeg stoljeća uvedeni su i pokretni spektrometri koji su omogućili izvođenje analize *in situ* tj. izvan strogo kontroliranog laboratorijskog okruženja, a razvoj konfokalne Ramanove mikroskopije omogućio je identifikaciju mikrometarskih čestica pigmentata te izravnu analizu srednjovjekovnih rukopisa malog formata. Važno je spomenuti i mikroprostorno pomaknutu Ramanovu spektroskopiju (mikro-SORS) te površinski pojačanu Ramanovu spektroskopiju (SERS) koje su od iznimnog značaja kada se radi o nedestruktivnoj statigrafskoj analizi likovnih radova te karakterizaciji organskih bojila.

2.2.1. Ramanov efekt i princip Ramanove spektroskopije

Ramanova spektroskopija počiva na Ramanovom efektu koji opisuje neelastično tj. Ramanovo raspršenje (interakciju elektromagnetskog zračenja s molekulama) upadnog elektromagnetskog zračenja. Važno je spomenuti i elastično tj. Rayleighovo raspršenje, a razlika između elastičnog i neelastičnog raspršenja može se opisati pomoću interakcije fotona s molekulama. Ukoliko je energija upadnog fotona jednaka energiji raspršenog fotona tada je Rayleighovo raspršenje (razlika između energije upadnog i raspršenog fotona) jednako 0. U nekim slučajevima upadni se foton sudara s molekulom koja prenosi dio svoje vibracijske energije na foton te tada dolazi do povećanja ili smanjenja njegove energije. Ukoliko dolazi do povećanja energije fotona, javlja se anti-Stokesovo Ramanovo raspršenje, a pri smanjenju energije fotona javlja se Stokesovo Ramanovo raspršenje. Intenzitet Ramanovog raspršenja u ovisnosti o razlici energije (definiran valnim brojevima, cm^{-1}) daje simetričan Ramanov spektar molekule.

Ramanovo raspršenje odvija se između vibracijskih tj. rotacijskih stanja te tzv. virtualnih stanja, stoga je Ramanov pomak neovisan o valnoj duljini upadnog zračenja. Međutim, dolazi do promjene fluorescencijske emisije, a molekula može prijeći iz osnovnog u pobuđeno energetska stanje pri dovoljnoj količini energije te primjeni odgovarajućeg lasera. Pri dovoljno niskoj energiji lasera tj. pri većim valnim duljinama, elektroni se ne mogu pobuditi, stoga se fluorescencija ne može opaziti. Primjenom lasera veće energije povećava se vjerojatnost za postizanje rezonantnog Ramanovog spektra pigmentata korištenih na umjetničkim djelima.^{1,18}



Slika 9. Shematski prikaz primjene Ramanove spektroskopije.¹¹

2.2.2. Ramanova mikroskopija

Ramanova mikroskopija kombinira Ramanovu spektroskopiju s optičkom mikroskopijom čime je omogućeno prostorno određivanje različitih komponenti unutar promatranog uzorka u tri dimenzije te dobivanje tzv. kemijske slike sa sposobnošću razlučivanja do $1\mu\text{m}$. Ova nedestruktivna metoda od izuzetne je važnosti prilikom analize umjetnina jer nam omogućuje izravnu analizu površine uzoraka i artefakata na način da se pod Ramanov mikroskop postavi minimalna količina uzorka bez dodatne pripreme, dok se mali artefakti postavljaju izravno na postolje mikroskopa.¹

Jedna od studija iz 2011. usredotočena je na analizu apstraktnog djela za koje se smatralo da je rad ruskog umjetnika Vasilija Kandinskog (1866.-1944.), pripadnika avangardne umjetnosti te da je nastala 1932. godine. Kako bi se potvrdilo radi li se o djelu Vasilija Kandinskog ili je riječ o krivotvorini, nekoliko pigmentnih zrnaca uzeto je sa slike te identificirano primjenom mikro – Ramanove spektroskopije. Analiza je pokazala prisutnost sintetskih organskih pigmenta (SOP-ova) u “Kandinskyjevoj boji”, što je gotovo nemoguće s obzirom da se radi o vremenu prije 1945. godine.¹⁹

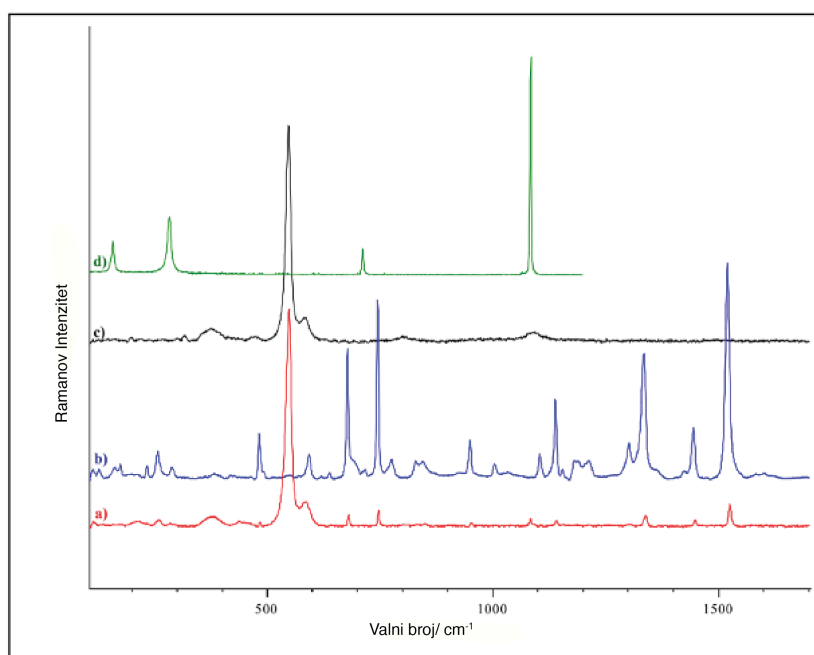


Slika 10. Analizirano djelo za koje se sumnjalo da nije rad Vasilija Kandinskog (a), detalji potpisa i datuma (b).¹⁹

S obzirom da je mikro – Ramanova spektroskopija neinvazivna metoda, izvedena je izravna analiza pigmentata bez uzorkovanja, no ona nije dala obećavajuće rezultate. Problem je bio u tome što je analizirano djelo nedavno bilo prekriveno lakom za retuširanje, što je uzrokovalo pojavu jakog fluorescentnog signala tijekom izravnog mjerenja, a to je prikrilo mnogo slabiji Ramanov signal. Iz tog razloga, znanstvenici su bili primorani koristiti metodu uzorkovanja te kirurškim skalpelom ukloniti male količine boje. Prije prikupljanja uzoraka primijenjena je X-radiografija, a dobiveni poprečni presjeci nekih od prikupljenih uzoraka promatrani su Axioplan mikroskopom (Zeiss) koji koristi polarizirano, nepolarizirano i ultraljubičasto svjetlo, a povećanje varira između 25 i 1000 puta. Ramanovi spektri snimljeni su na pojedinačnim pigmentnim zrcima ili na poprečnim presjecima primjenom Renishaw InVia disperzivnog Ramanovog spektrometra opremljenog s Peltierovim hlađenjem (203 K) NIR poboljšanim CCD detektorom (576 x 384 piksela). Analizirano je šesnaest pigmentnih uzoraka s ciljem prikupljanja što više različitih boja. Sva mjerenja obavljena su diodnim laserom (Innovative Photonic Solutions) na 785 nm u kombinaciji s rešetkom od 1200 l/mm. Uzorci su analizirani pri povećanju od 1000 ili 500 puta u izravno spojenom mikroskopu Leica DMLM s kućištem. Snaga lasera smanjena je na vrijednost između 0,1 u 1 mW kako nebi došlo do oštećenja uzoraka.¹⁹

Identifikacija Ramanovom spektroskopijom najčešće se oslanja na usporedbu Ramanovih spektara nepoznatih spojeva s referentnim spektrima, a nedostatak dostupnih publikacija o SOP-ovima potaknuo je stvaranje referentne biblioteke koja sadrži preko 300 jedinstvenih referentnih Ramanovih spektara različitih pigmenata. Analizom je kod četrnaest od šesnaest uzoraka uočena prisutnost SOP-ova komercijalno nedostupnih u razdoblju oko 1932. godine, kada se smatralo da je djelo nastalo. Neki od pronađenih SOP-ova (s datumom komercijalne dostupnosti u zagradama) su: plavi policiklički bakreni ftalocijanini PB15 (1935.), pigment Naftol AS PR112 (1939.), monoazo žuta PY65 (1936.-1945.), disazopirazolon PO34 (rane 1950-e) i “Hansa Yellow“ pigment PY97 (1961.). Smeđa boja korištena pri potpisu (slika 10.) sastoji se od zemljanih pigmenata, krede, crne kosti i pigmenta disazopirazolona (PO34), za kojeg znamo da je komercijalno bio dostupan tek 1950-ih godina. Provedena analiza ukazuje da identificirano djelo nikako ne može biti rad Vasilija Kandinskog te da sigurno nije nastalo 1932. godine.

Na slici 11. prikazan je Ramanov spektar jednog od uzoraka analiziranih tijekom autentifikacije spomenutog djela (u literaturi naveden kao uzorak 4) te referentni Ramanovi spektri za pigment ultramarin, pigment PB15 te kedu. Uočena je vrpca pri 584 cm^{-1} te 548 cm^{-1} koja potječe od ultramarina, vrpce pri 1529 , 1452 , 1341 , 1146 , 955 , 748 , 682 i 484 cm^{-1} karakteristične za različite vrste pigmenta PB15 te vrpca pri 1087 cm^{-1} koja je identificirana kao keda.¹⁹



Slika 11. Ramanov spektar uzorka 4 pri analizi navodnog djela Vasilija Kandinskog (a), referentni Ramanovi spektri pigmenta PB15 (b), pigmenta ultramarina (c) i krede (d).¹⁹

2.2.3. Površinski pojačana Ramanova spektroskopija (SERS)

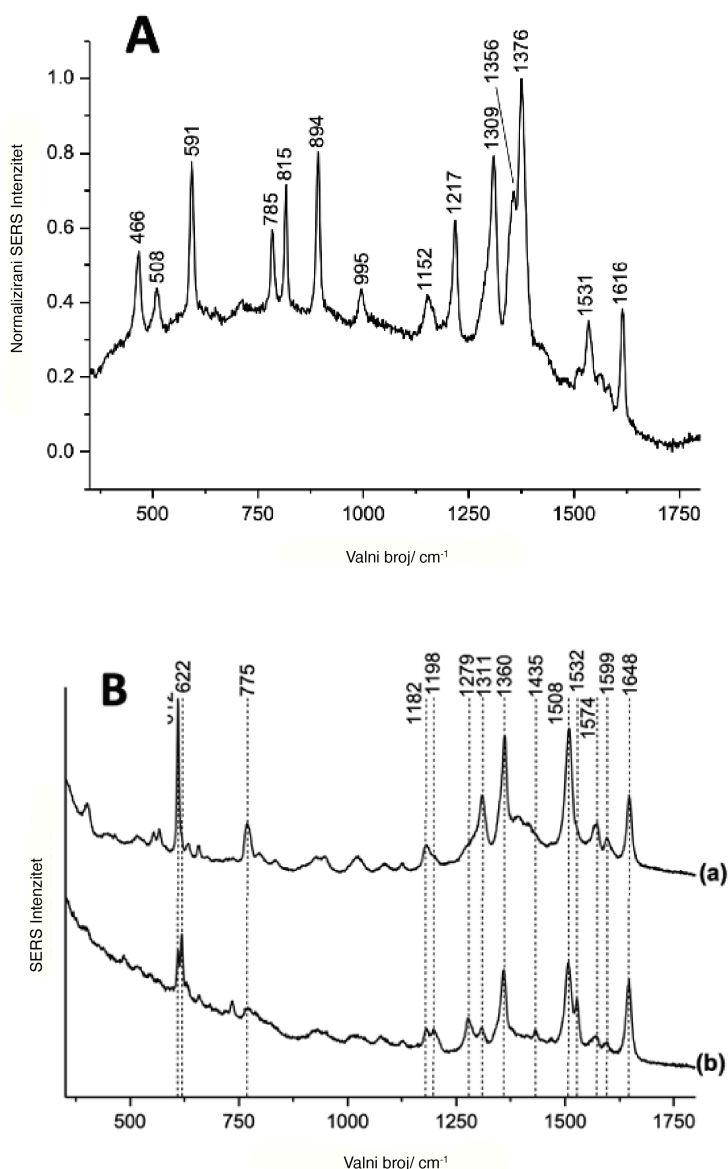
Površinski pojačana Ramanova spektroskopija (SERS) od iznimnog je značaja pri analizi organskih komponenata kod kojih često dolazi do fluorescencije. Takav problem pojavio se u prethodno spomenutoj studiji iz 2011.,¹⁹ a posljedica toga bila je nemogućnost detektiranja Ramanovog signala te potreba za primjenom tehnike uzorkovanja. Površinski pojačana Ramanova spektroskopija (SERS) temelji se na ekstrakciji bojila iz vrlo malih uzoraka te naknadnoj interakciji ekstrahirane molekule s nanostrukturiranim supstratima za detekciju koji pojačavaju intenzitet Ramanovog signala. Primjenom SERS također je moguće promijeniti valnu duljinu lasera kako bi se suzbio fenomen fluorescencije te tako dohvatio Ramanov signal, stoga je u današnje vrijeme SERS široko primijenjiv za karakterizaciju organskih bojila. Osim toga, uočeno je da je ova metoda puno isplativija, manje invazivna te manje destruktivna i brža u odnosu na “tradicionalnu” Ramanovu spektroskopiju.¹

Studija iz 2020. godine²⁰ istražuje sedam komercijalnih dnevnih fluorescentnih pigmenata (“daylight fluorescent pigments”, DFP) tvrtke Radiant korištenjem spektroskopije SERS te Ramanove spektroskopije. Identifikacija komponenata omogućena je usporedbom spektara SERS standardnih fluorescentnih boja, a analitički protokol primijenjen je na suvremeno djelo talijanske umjetnice Carle Accardi pod nazivom *Rosso verde nero* (1968.), nastalo slikanjem fluorescentnim bojama (DFP-ovima) na dvama plastičnim folijama “Sicofoil” pričvršćenim na drveni okvir. Primjenom SERS-a nije bilo moguće odvojiti višestruka bojila u smjesama, stoga je u ovoj studiji primijenjen spregnuti sustav tankoslojne kromatografije – površinski pojačane Ramanove spektroskopije (TLC-SERS).



Slika 12. Analizirano djelo Carle Accardi, *Rosso verde nero* (1968.).²⁰

Prikupljena su tri uzorka sa zelenog (CA-G), narančastog (CA-O) te ružičastog (CA-P) područja slike (slika 13.), a Ramanovom analizom zelene komponente otkivena je prisutnost “Pigment Green 7” (PS-41). Primjenom SERS i TLC-SERS otkrivena je prisutnost smjese rodamina 6G (PS-45) i rodamina B (PS-48) u ružičastoj te narančastoj komponenti. Žuta komponenta detektirana je nakon ekstrakcije u acetonu u narančastom i zelenom uzorku, a usporedba detektirane žute komponente s referentnim žutim bojilom otkrila je da se radi o “Solvent Yellow 44” pigmentu.



Slika 13. Rezultati analize djela Rosso verde nero, (A) spektar SERS zelenog uzorka ekstrahiranog acetonom pri 532 nm; (B) usporedba SERS spektara za narančasti (a) i ružičasti (b) uzorak pri 633 nm.²⁰

2.2.4. Mikroprostorno pomaknuta Ramanova spektroskopija (micro – SORS)

Primjena tehnika Ramanove spektroskopije pokazala se kao veoma korisna pri analizi umjetničkih djela, što je dovelo do razvoja novih koncepata s ciljem produktivnije nedestruktivne izravne statigrafske analize. Primarno je razvijena Ramanova spektroskopija s prostornim pomakom (SORS) kao metoda za dubinsku analizu površina umjetnina na centimetarskoj/milimetarskoj skali, no s obzirom da su mnogi pigmenti osjetljivi pod laserom, bilo je nužno postaviti ograničenja u frekvenciji i jakosti lasera, kao i vremenu mjerenja. Kako bi se to postiglo, razvijena je mikroprostorno pomaknuta Ramanova spektroskopija (mikro – SORS) koja počiva na prostornom odjeljivanju zone osvjetljenja i zone dohvata signala prilagođenim potrebama arheometrijskih istraživanjima.

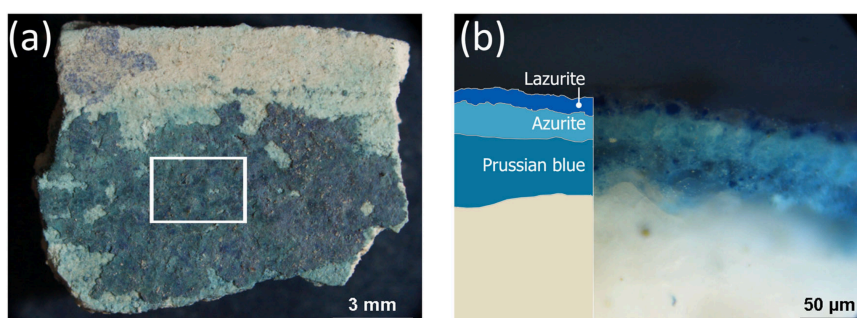
Mikroprostorno pomaknuta Ramanova spektroskopija testirana je na umjetničkim djelima kao što su skulpture²¹ i ulični murali te na umjetnim uzorcima, a također su provedena istraživanja kojima se željelo utvrditi može li se metoda mikro – SORS primijeniti za podpovršinsku analizu obojanih struktura. Kako bi se postiglo mapiranje podpovršinskih slojeva korišteni su umjetni uzorci gdje je primjenjena metoda mikro-SORS, te stvarni uzorci gdje je korištena varijanta mikro – SORS uz defokusiranje. Korišten je komadić porculana iz 19. stoljeća, a pokusi su provedeni u dvije faze – procjena defokusirajućeg Ramanovog signala iz podpovršinskih slojeva raznobojnih zona te izvođenje defokusirajućeg Ramanovog mapiranja i konstrukcija slike podpovršinskih slojeva.¹

Jedna od studija iz 2015. godine osvrće se na primjenu tradicionalne Ramanove mikroskopije (mikro – Raman) te mikro – SORS za analizu nekoliko polikromnih skulptura koje potječu iz Italije i datiraju od srednjeg vijeka pa do 18. stoljeća. Jedna od analiza provedena je na plavom uzorku preuzetom sa skulpture Isusa Krista (slika 14.) iz Ossuccio Sacred Mounta (uzorak S1, slika 15.). Analiza spomenutog uzorka S1 provedena je pomoću mikro – Raman, a otkrila je prisutnost tri sloja plave boje – vanjski sloj (20 μm debljine) koji sadrži pigment lazurit pri cca 549 cm^{-1} , srednji sloj (20 μm debljine) koji sadrži pigment azurit pri 401 cm^{-1} te unatrnji sloj (30 μm debljine) koji sadrži pigment “Prussian blue” pri 2153 cm^{-1} . Rezultati defokusiranja primjenom mikro – SORS pokazuju da Ramanovim spektrom na “snimljenoj” ravnini ('0') dominira doprinos vanjskog sloja (lazurit), iako su vidljivi i tragovi azurita te “Prussian blue” pigmenta (slika 16.). Udaljavanjem uzorka od objektiva mikroskopa, doprinos unutarnjeg sloja u odnosu na vanjski drastično se smanjuje, dok je zbog relativne slabosti

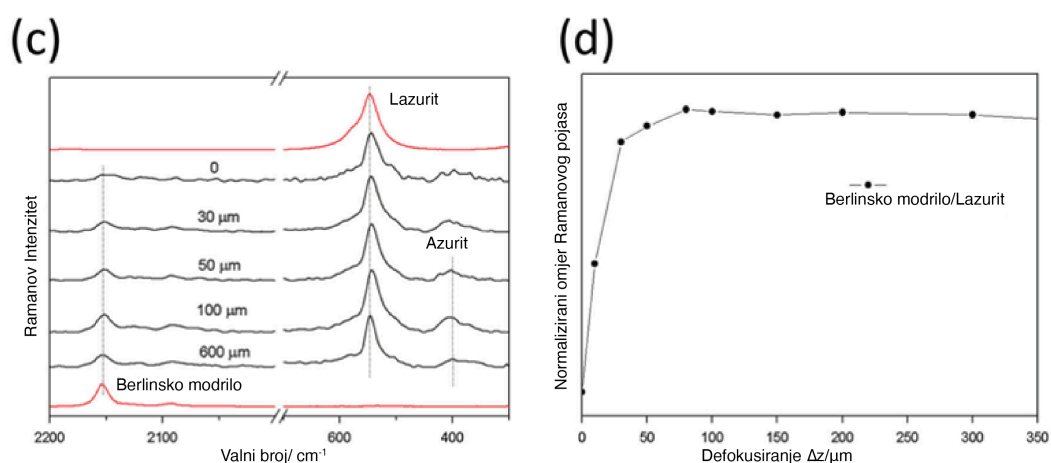
Ramanovog presjeka azurita (srednji sloj) u odnosu na druga dva pigmenta, količina informacija o srednjem sloju uzorka vrlo mala.



Slika 14. Slika jedne od analiziranih polikromnih skulptura Isusa Krista, Ossuccio Sacred Mount (bijela točkica označava analizirano područje).²¹



Slika 15. Uzorak S1, slika analiziranog fragmenta (a); optička slika i shema statigrafije (b).²¹



Slika 16. Defokusirani spektri prikazani za različite udaljenosti od “snimljene” ravnine tj. '0' (c); Ramanov omjer intenziteta (“Prussian blue”/lazurit) spektara pri različitim udaljenostima defokusiranja, Δz (d).²¹

2.3. Neinvazivna i nedestruktivna analiza umjetničkih pigmenata, boja i slika pomoću metoda temeljenih na X – zračenju

Mnoge studije fokusirane su na nedestruktivnu analizu i karakterizaciju pigmenata, sitnih uzoraka i slika nastalih u razdoblju između 15. i 20. stoljeća primjenom različitih varijanti rendgenske fluorescencije (XRF). Rendgenska fluorescencija (XRF) u literaturi se nerijetko spominje u kombiniranoj upotrebi s difrakcijom X-zraka (XRD), a također je važno spomenuti i mikroskopsku rendgensku fluorescenciju (μ -XRF) i 2D makroskopsku rendgensku fluorescenciju (MA-XRF). Važno je spomenuti i makroskopsko skeniranje (XRF/XRD) koje može pružiti potpuni pregled anorganskih pigmenata koji tvore umjetničko djelo i dati informacije o autentičnosti djela.

2.3.1. Princip rendgenske fluorescencije (XRF)

X – zrake dio su elektromagnetskog zračenja (valna duljina između 10^{-10} i 10^{-13} m), a karakterizira ih velika sposobnost prodiranja. Kada primarna X – zraka dosegne površinu materijala uz dovoljnu količinu energije, može izbaciti elektrone iz unutarnjih ljuski atoma i tako stvoriti prazna mjesta u atomima. Posljedično, atom postaje nestabilan i elektroni iz vanjskih ljuski popunjavaju prazna mjesta te dolazi do emisije sekundarnih X – zraka na jedinstvenoj skupini energija i valnih duljina karakterističnih za svaki element. Taj proces poznat je pod nazivom rendgenske fluorescencije (XRF) i omogućuje određivanje elementarnog sastava bilo kojeg uzorka. Rezultati su prikazani u obliku XRF spektra kao nizovi vrhova različitih intenziteta od kojih je za svaki karakteristična određena vrijednost energije i valne duljine.

Rendgenska fluorescencija (XRF) je metoda (polu-)kvantitativne elementne analize, a često se koristi kod istraživanja statigrafije poliranih presjeka mikro uzoraka ili izloženih površina objekata, a može se primijeniti i izravno bez pripreme uzorka. Jedna je od popularnijih metoda pri analizi umjetnina, a razlog tomu svakako je njena nedestruktivna priroda te mogućnost primjene na čvrste, tekuće i praškaste uzorke. Analiza spektra XRF uključuje identifikaciju elemenata opaženih iz fluorescencijskih linija te procjenu njihovog intenziteta.

Studija iz 2021.²³ fokusirana je na primjenu prijenosne rendgenske fluorescencije (pXRF) *in situ* na karakterizaciju pigmenata prisutnih u četiri djela nizozemskog postimpresionističkog slikara Vincenta van Gogha (1854.-1890.). Jedno od analiziranih djela je djelo pod nazivom

Landscape with Couple Walking and Crescent Moon (ulje na platnu) nastalo 1889. godine (slika 17.).

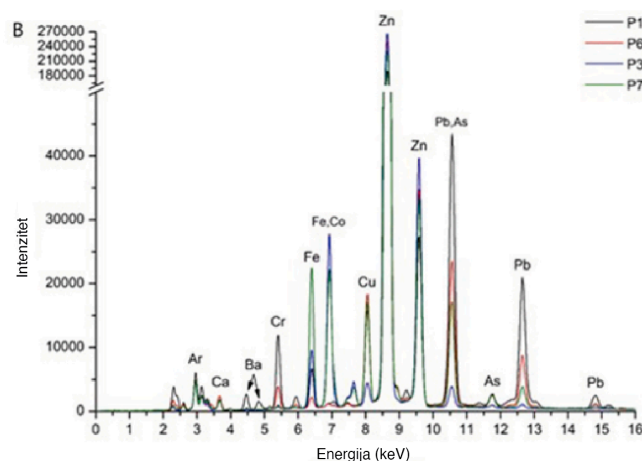
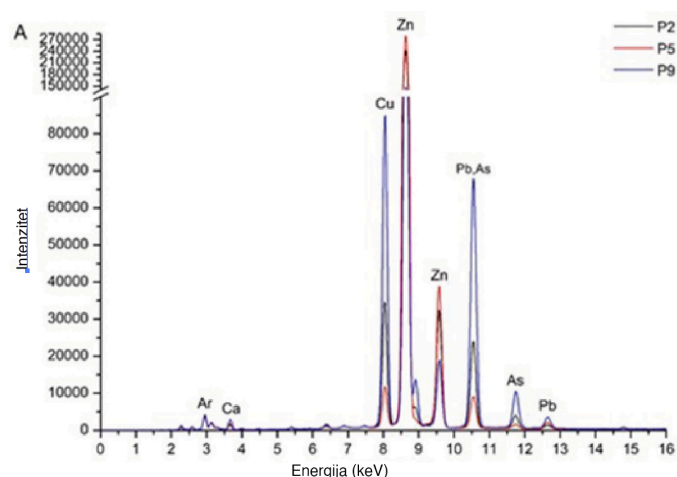


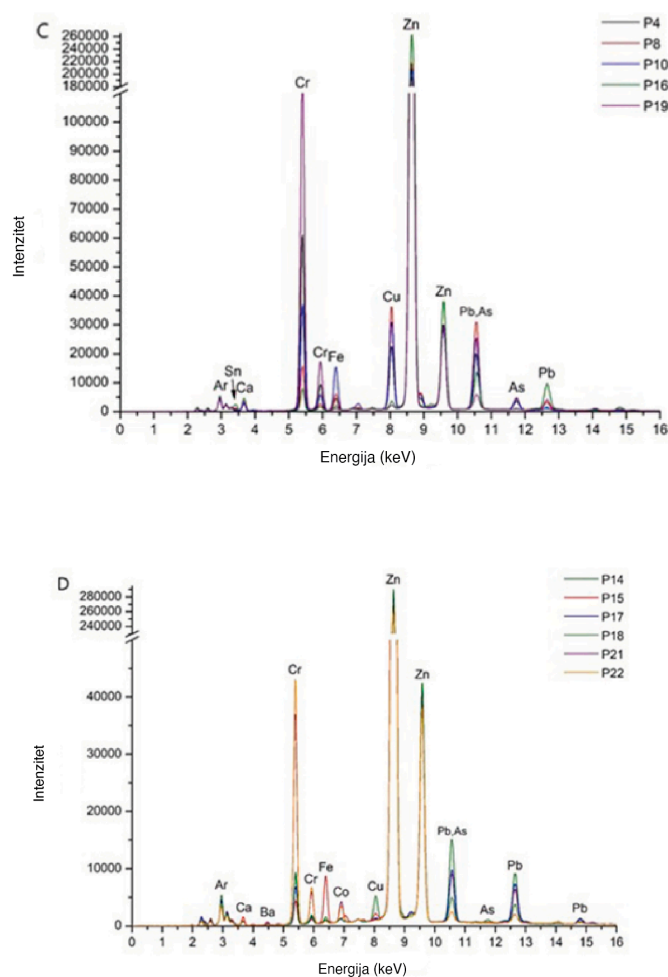
Slika 17. Analizirano djelo Vincenta van Gogha, *Landscape with Couple Walking and Crescent Moon* (bijele točkice predstavljaju analizirana područja slike).²³

Tijekom analize, udaljenost između izvora X – zraka i površine slike iznosila je približno 1 cm, a dobiveni skup spektara analiziran je pomoću PyMca sustava. Pigmenti su identificirani temeljem boje povezane s prisutnošću ključnih elemenata u spektru XRF, a istražena su 22 područja slike. spektri XRF dobiveni analizom sadrže signale karakteristične za elemente Pb, Ca, Zn i Ba. Element Ba analiziran je s nižim intenzitetom u odnosu na druge elemente, a rezultati ukazuju na sastav pripremnog sloja koji uključuje bijelo olovo ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), litopon ($\text{ZnS} + \text{BaSO}_4$) i podlogu na bazi kalcija (najvjerojatnije kreda, CaCO_3 ili gips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Neki od podataka dobivenih analizom otkrivaju sljedeće; analiza zelenog travnjaka (slika 18.A) otkrila je prisutnost elemenata Cu i As, što ukazuje na upotrebu smaragdno zelene boje,

$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$, a na svjetlijim područjima travnjaka detektiran je velik intenzitet Zn, što ukazuje na upotrebu bijelog cinka, ZnO. Zanimljivo je to da je na ovom djelu uočena prisutnost Sn, elementa koji je mnogo puta identificiran na van Goghovim slikama, a takvo saznanje pomoglo je pri identifikaciji korištenog jezerskog pigmenta. Kao jezerski pigmenti, predloženi su pigmenti “Cochineal Lake” te “Redwood Lake”. Analiza muške odjeće (slika 18.B) otkrila je prisutnost elemenata Fe i Co, što ukazuje na upotrebu pigmenta “Prussian blue”, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ i kobalt plave boje, $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, dok je analiza stabala (slika 18.C), otkrila prisutnost Cu i As u spektru XRF, što ukazuje na korištenje smaragdno zelene boje te na upotrebu viridijana ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Analiza neba (slika 18.D) ukazala je na prisutnost Cr i Co (tirkizno područje), pa se moglo pretpostaviti da je umjetnik koristio pigment viridijan i kobalt plavu kako bi se postigla tirkizna nijansa. Analiza narančastog područja otkrila je prisutnost Cr koji ukazuje na upotrebu kromnog narančastog pigmenta ($\text{PbCrO}_4 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$).²³



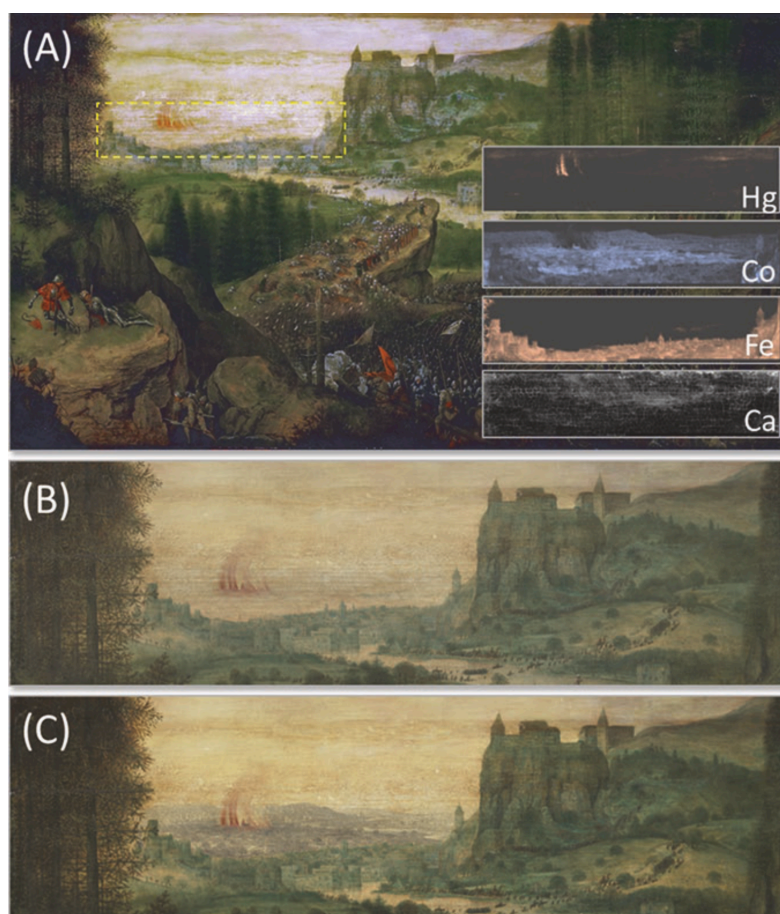


Slika 18. Spektri XRF dobiveni analizom djela Vincenta van Gogha, *Landscape with Couple Walking and Crescent Moon*, (A) analiza zelenog travnjaka; (B) analiza muške odjeće; (C) analiza stabala; (D) analiza neba.²³

2.3.2. Makroskopsko snimanje rendgenskom fluorescencijom (MA - XRF)

Makroskopsko snimanje rendgenskom fluorescencijom (MA – XRF) jedna je od varijacija mikroskopske rendgenske fluorescencije (μ -XRF) koja omogućuje (re)vizualizaciju skrivenih tj. preslikanih slojeva prisutnih na umjetničkim djelima te tako pruža mnogo više korisnih informacija o djelu nego što to pruža 'klasična' rendgenska fluorescencija (XRF). Primjenom ove metode omogućuje se relativno brzo skeniranje umjetničkog djela u odnosu na izvor X – zraka, a princip metode bazira se na pomicanju izvora zračenja/detektora ispred nepomičnog umjetničkog djela ili obrnuto. S obzirom da se ova metoda pokazala kao vrlo korisnom pri analizi umjetnina, ubrzo su razvijeni mobilni instrumenti MA – XRF koji su omogućili izvođenje eksperimenata i analizu djela unutar muzeja i galerija gdje se ona nalaze.

Prva analiza koja je uključivala primjenu MA – XRF (studija iz 2013. godine) odnosila se na analizu slike Vincenta van Gogha pod nazivom *Patch of Grass*, a pritom je ispod slike otkriven skriveni portret seoske dame. Izvorna boja lica prikazane dame procijenjena je spajanjem spektara XRF, a analiza je otkrila prisutnost elemenata Sb (“Naples Yellow” pigment), Pb (bijelo olovo), Hg (“Vermillion Red”).²⁴ Još jedan od slučajeva primjene metode MA – XRF odnosi se na rekonstrukciju djela flamanskog renesansnog slikara Pietera Brueghela starijeg pod nazivom *The Suicide of Saul* (1562.). Skenirano je područje neba u pozadini gdje su prisutni oblici nalik plamenu, a analiza je otkrila prisutnost kobalt plavog pigmenta. Pigment više nije vidljiv zbog kemijske promjene koja je uzrokovala blijeđenje boje, no superponiranjem Co MA – XRF mape na fizički rekonstruiranu sliku, moguće je ostvariti virtualnu rekonstrukciju slike.¹



Slika 19. Analizirano djelo Pietera Brueghela starijeg, *The Suicide of Saul* (1562.), (A) prije restauracije; (B) poslije restauracije; (C) virtualna rekonstrukcija izvorno oslikanog grada u pozadini pomoću kobalt plavog pigmenta.¹

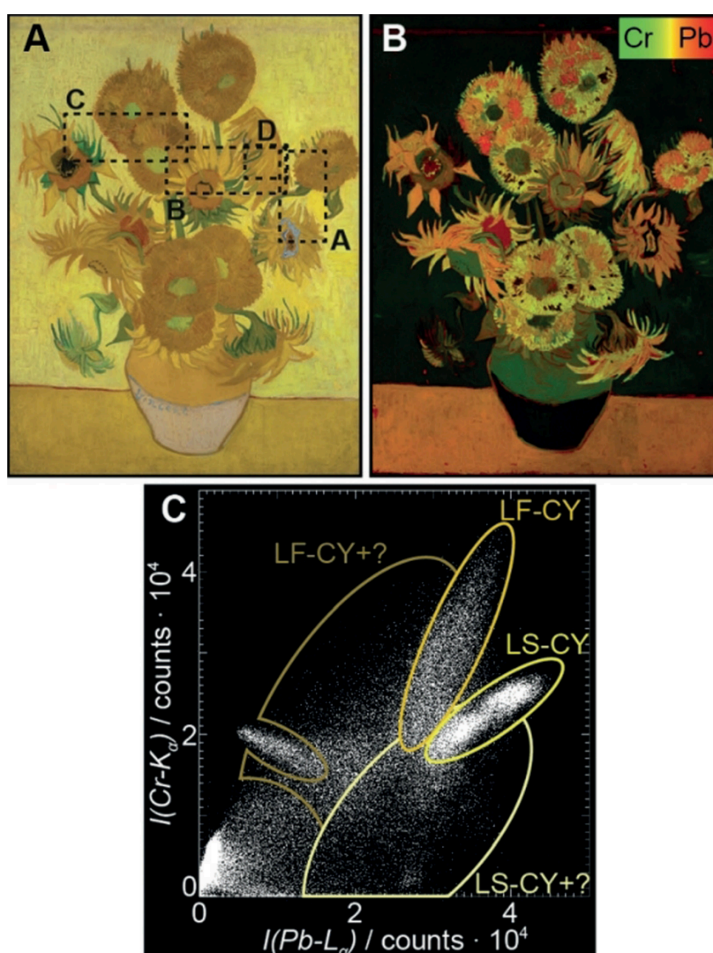
2.3.3. Princip rendgenske difrakcije (XRD)

Difrakcija X – zraka je fenomen koherentnog, elastičnog raspršenja koje potječe iz konstruktivne interferencije elastično raspršenih X – zraka (određene valne duljine λ) od atoma kristalne strukture. Kako bi se promatrao difrakcijski obrazac važno je da pri interakciji rendgenske zrake sa skupom kristalita bude prisutan dovoljan broj kristalita koji posjeduju odgovarajuću orijentaciju za pojavu difrakcije koja se odvija duž kuta refleksije 2θ . Ukoliko je veličina snopa mnogo veća od veličine kristalita, a kristaliti su nasumično orijentirani, difrakcijski se uzorak sastoji od tzv. Debye – Scherrerovih prstenova, a radi se o tehnici pod nazivom rendgenska difrakcija praha (XRPD). Iz difrakcijske slike moguće je dobiti mnogo informacija o promatranom uzorku, a položaji vrhova sadržani na difrakcijskoj slici određeni su Braggovim zakonom: $n\lambda = 2d \sin(\theta)$ pri čemu ‘n’ označava pozitivan cijeli broj koji tumači red difrakcije. Pomoću Braggovog zakona moguće je izračunati karakteristične međuplanarne udaljenosti pomoću prikupljenih pozicija vrhova, a spomenute udaljenosti izravno su povezane s parametrima kristalne rešetke. Dobivene informacije mogu poslužiti za određivanje kristalne strukture uzorka te za identifikaciju kristalnih faza prisutnih u materijalu. Poznavanjem struktura kristalnih vrsta mogu se dobiti statigrafske informacije o kristalnim fazama bez primjene uzorkovanja. Također je važno spomenuti i mikroskopsku rendgensku difrakciju (μ - XRD) te makroskopsko snimanje rendgenskom difrakcijom (MA – XRD), a spomenute metode mogu detektirati manje komponente koje se nalaze ispod granice detekcije ‘klasične’ XRD metode.

Studija iz 2005. godine jedna je od prvih koje se bave primjenom XRD – mapiranja na analizu zidne freske (kraj 2. stoljeća po. Kr.) iskopane iz rimske vile, a analiza je ukazala na prisutnost različitih pigmenata kao što je hematit (Fe_2O_3), getit (FeOOH), olovo (II) karbonat ($\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$), pigment “Egyptian blue” ($\text{CaCu}(\text{Si}_4\text{O}_{10})$) te kalcit (CaCO_3).²⁵

Još jedna važna studija iz 2018. godine primjenjuje makroskopsko snimanje rendgenskom difrakcijom praha (MA – XRPD) na djelo Vincenta van Gogha pod nazivom *Sunflowers* (1889.). metoda MA – XRPD korištena je za analizu sintetičkog organskog kromnog žutog pigmenta ($\text{PbCr}_{1-x}\text{S}_x\text{O}_4$) odnosno za analizu stupnja promijene boje spomenutog pigmenta (tamnjenje boje). Kromno žuti pigment (CY) jedan je od pigmenata koje je van Gogh koristio u mnogim djelima, a specifičnost ovog pigmenta leži u tome što stupanj promjene boje ovisi o sadržaju sulfata i kristalnoj strukturi pigmenta (bilo monoklinski ili ortorompski). Difrakcijska

slika dobivena primjenom metode MA – XRPD ukazala je na prisutnost dva podtipa CY pigmenta, a to su monoklinski CY otporan na svjetlost (PbCrO_4 (LF-CY)) te monoklinski CY osjetljiv na svjetlost ($\text{PbCr}_{1-x}\text{S}_x\text{O}_4$ ($x \approx 0.5$; LS-CY)). Spomenuti podtipovi pigmenta detektirani su u blijedožutoj pozadini i svijetložutim laticama suncokreta te u zelenim stabljikama i cvjetnim srcima, a to ukazuje na to da je stupanj tamnjenja pigmenta vrlo velik. Pojedini podtipovi razlikuju se i u različitim omjerima elemenata Pb/Cr, stoga je bilo važno procijeniti distribuciju ovih elemenata. S obzirom da metoda MA – XRF ne omogućuje pouzdano snimanje i mapiranje sumpora, u ovoj studiji za snimanje sumpora korištena je metoda transmisijskog MA – XRPD (t – MA – XRPD) koja je omogućila analizu podtipova CY prisutnih u suncokretima. Na slici 20.B prikazana je karta boja analiziranih područja djela, a na slici 20.C dijagram intenziteta raspršenja koji ukazuje na prisutnost dva ili više podtipova CY.²⁶



Slika 20. Analizirano djelo Vincenta van Gogha (1889.), *Sunflowers*; (A) isprekidani okviri označuju analizirana područja djela; (B) MA – XRF mapa omjera Pb/Cr; (C) Cr- L_{α} vs. Pb- L_{α} dijagram intenziteta raspršenja cijele slike s obrisima koji indiciraju prisutnost različitih podtipova CY.²⁶

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. M. P. Colombini, I. Degano, A. Nevin (ur.), *Analytical Chemistry for the Study of Paintings and the Detection of Forgeries*, Chapter 3 (str. 95-97); Chapter 9 (str. 245-289); Chapter 10 (str. 289-317); Chapter 11 (str. 317-357) Cultural Heritage Science, Pisa, 2022.
2. J. R. Barnett, S. Miller, E. Pearce, *Colour and art: a brief history of pigments*, *Opt. Laser Technol.* **38** (2006) 445–453
3. S. A. Centeno, C. Hale, F. Carò, A. Cesaratto, N. Shibayama, J. Delaney, K. Dooley, G. van der Snickt, K. Janssens, S. A. Stein, *Van Gogh's Irises and Roses: the contribution of chemical analyses and imaging to the assessment of color changes in the red lake pigments*, *Herit. Sci.* **5** (2017) 18
4. H. Zollinger, *Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Application of Organic Dyes and Pigments*, Wiley, Zürich, 2003., str. 1-5
5. <https://www.bbc.com/future/article/20231122-tyrian-purple-the-lost-ancient-pigment-that-was-more-valuable-than-gold> (datum pristupa 1. srpnja 2024.)
6. S. Sotiropoulou, I. Karapanagiotis, K. S. Andrikopoulos, T. Marketou, K. Birtacha, M. Marthari, *Review and New Evidence on the Molluscan Purple Pigment Used in the Early Late Bronze Age Aegean Wall Paintings*, *Heritage* **4** (2021) 171-187
7. <https://www.seattletimes.com/entertainment/pompeii-ancient-art-of-textile-dyeing-is-revived-to-show-another-side-of-life-before-eruption/> (datum pristupa 3. srpnja 2024.)
8. J. A. Rippon, D. J. Evans, *Handbook of Natural Fibres: Processing and Applications*, Chapter 3, Woodhead, 2012.
(<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9781845696986500036>)
9. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/mauveine-A#section=2D-Structure> (datum pristupa 3. srpnja 2024.)
10. H. Skelton, *A colour chemist's history of Western art*, *Rev. Prog. Color. Relat. Top.* **29** (1999.) 43–64
11. J. Ragai, *The Scientist and The Forger: Insights into the Scientific Detection of Forgery in Paintings*, Chapter 3 (str. 63-81); Chapter 2 (str. 29-62) Imperial Collage Press, London, 2015.

12. <https://www.broadinstitute.org/technology-areas/what-mass-spectrometry> (datum pristupa 9. srpnja 2024.)
13. G. D. Smith, J. F. Hamm, D. A. Kushel, C. E. Rogge, *What's wrong with this Picture? The Technical Analysis of a Known Forgery*, Chapter 1, American Chemical Society, Washington DC, 2012. (<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/bk-2012-1103.ch001>)
14. <http://treasuresontrial.winterthur.org/intent/robert-lawrence-trotter/> (datum pristupa 12. srpnja 2024.)
15. https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/MCICPMS.html (datum pristupa 12. srpnja 2024.)
16. G. Fortunato, A. Ritter, D. Fabian, *Old Masters' lead white ligments: investigations of paintings from the 16th to the 17th century using high precision lead isotope abundance ratios*, *RSC* **130** (206) 898-906
17. http://www.essentialvermeer.com/cat_about/praxedis.html (datum pristupa 15. srpnja 2024.)
18. P. Vandenabeele, *Practical Raman Spectroscopy: An Introduction*, Wiley, Chichester, 2013.
19. S. Saverwyns, W. Fremout, *Genuine or Fake: A Micro – Raman Spectroscopy Study of an Abstract Painting Attributed to Wassily Kandinsky*, Royal Institute for Cultural Heritage, Brussels, 2011. (<https://www.ndt.net/article/art2011/papers/SAVERWYNS%20-%20M%208.pdf>)
20. B. Campanella, J. Botti, T. Cavaleri, F. Cicogna, S. Legnaioli, S. Paganotta, F. Poggialini, T. Poli, D. Scalarone, V. Palleschi, *The shining brightness of daylight fluorescent pigments: Raman and SERS study of modern class of painting pigments*, *Microchem. J.* **152** (2020) 104292
21. C. Conti, C. Colombo, M. Realini, P. Matousek, *Subsurface analysis of painted sculptures and plasters using micrometre-scale spatially offset Raman spectroscopy (micro – SORS)*, *J. Raman Spectrosc.* **46** (2015) 476-482
22. https://www.researchgate.net/figure/Schematic-diagram-of-the-m-XRF-spectrometer-installed-at-Beamline-L-of-HASYLAB-Hamburg_fig9_236588254 (datum pristupa 18. srpnja 2024.)
23. R. Molari, C. R. Appoloni, *Pigment analysis in four paintings by Vincent van Gogh by portable X-ray fluorescence (pXRF)*, *Radiat. Phys. Chem.* **181** (2021) 109336

24. A. Anitha, A. Brasoveanu, M. Duarte, S. Hughes, I. Daubechies, J. Dik, K. Janssens, M. Alfeld, *Restoration of X – ray fluorescence images of hidden paintings*, *J. Signal Process.* **93** (2013) 592-604
25. E. Dooryhée, M. Anne, I. Bardiés, J.-L. Hodeau, P. Martinetto, S. Rondot, J. Salomon, G.B.M. Vaughan, P. Walter, *Non – destructive synchrotron X – ray diffraction mapping of a Roman painting*, *Appl. Phys. A* **81** (2005) 663-667
26. F. Vanmeert, E. Hendriks, G. Van der Snickt, L. Monico, J. Dik, L. Janssens, *Chemical Mapping by Macroscopic X – ray Powder Diffraction (MA – XRPD) of Van Gogh's Sunflowers: Identification of Areas with Higher Degradation Risk*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** (2018) 7418-7422