Upotreba forenzičkih metoda kod analize boja umjetničkih djela

Vukomanović, Martina

Master's thesis / Diplomski rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:040945

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
Odjel za kemiju
Diplomski studij kemije

Martina Vukomanović

UPOTREBA FORENZIČKIH METODA KOD ANALIZE BOJA UMJETNIČKIH DJELA

Diplomski rad

Mentor: izv. prof. dr. sc. Berislav Marković

Osijek, 2017.

Izjavljujem:

Ovaj diplomski rad izrađen je na Odjelu za kemiju Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku pod vodstvom mentora izv. prof. dr. sc. Berislava Markovića. Rad je predan stručnom vijeću na ocjenu radi stjecanja diplome magistra edukacije iz područja kemije.

Zahvala

Zahvaljujem mentoru izv. prof. dr. sc. Berislavu Markoviću za svu pruženu pomoć, na vodstvu i svim konstruktivnim savjetima tijekom izrade diplomskog rada.

Nadalje, zahvaljujem i doc. dr. sc. Elviri Kovač – Andrić na svim korisnim uputama i dobronamjernim savjetima prilikom izrade metodičkog dijela diplomskoga rada.

Također se zahvaljujem prvotnom mentoru doc. dr. sc. Nikoli Sakaču na početnoj ideji za moj diplomski rad. Zahvaljujem se i Hrvatskom restauratorskom zavodu na informacijama koje su mi pomogle prilikom izrade diplomskog rada. I zahvaljujem se doc. dr. sc. Igoru Lukačeviću na informacijama i literaturi koja mi je pomogla prilikom pisanja diplomskog rada.

Najviše se želim zahvaliti svojim brižnim roditeljima Zdenki i Tomislavu te bratu Mislavu na svoj ljubavi, emocionalnoj potpori, strpljenju, toplim savjetima i podršci kada mi je bilo lako, a posebno u teškim trenucima tijekom čitavoga školovanja. Želim zahvaliti i prijateljici Kristini koja je tijekom cijelog studiranja bila uz mene. I na kraju želim zahvaliti svojoj bebi, koja će doći na svijet veoma brzo, jer je bila moja motivacija i životna snaga da do ovoga završnoga čina moga školovanja dođe što prije.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Odjel za kemiju
Diplomski studij kemije
Znanstveno područje: Prirodne znanosti
Znanstveno polje: Kemija

Upotreba forenzičkih metoda kod analize boja umjetničkih djela

Martina Vukomanović

***Rad je izrađen na*:** Odjelu za kemiju Sveučilišta Josipa Juraja Strossmayera u Osijeku

Mentor: izv. prof. dr. sc. Berislav Marković

Sažetak:

Cilj je ovoga diplomskoga rada navesti i objasniti forenzičke metode za analizu boja umjetničkih djela uz opis i komentar nekih primjera. U slikarstvu boja je najvažniji element slike. Nastaje fizikalnim miješanjem vezivnih materijala i pigmenata s raznim dodatcima koja imaju svojstva bojanja površine na koju su nanesena. Forenzičkim metodama i njihovom kombinacijom moguće je riješiti pitanje autentičnosti umjetničkih slika, odrediti starost i podrijetlo slika, ublažiti posljedice propadanja umjetničkih djela, stilski i vremenski utvrditi stanja slika, analizirati površinu slika, otkriti podcrteže, podslojeve boja, otkriti krivotvorine i ostalo. Metode koje daju rješenja ovih problema su: rentgenska fluorescentna spektroskopija (XRF), optička mikroskopija, pretražna (skenirajuća) elektronska mikroskopija s energetski disperzivnom rentgenskom spektroskopijom (SEM-EDS), mikrokemijska analiza, tankoslojna kromatografija, infracrvena spektroskopija, infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR spektroskopija), infracrvena reflektografija, Raman spektroskopija, refleksijska spektroskopija pomoću optičkih vlakana (FORS), ultraljubičasta fluorescencija (UVF), ultraljubičasta reflektografija i druge.

U Metodičkom dijelu rada obrađena je nastavna jedinica "Neke metode razdvajanja smjesa – KROMATOGRAFIJA" u obliku blok sata s ciljem upoznavanja metode za izdvajanje čistih tvari iz homogenih tekućih ili plinovitih smjesa tj. kromatografijom.

Diplomski rad obuhvaća: Stranica: 47; Slika: 15; Literaturnih navoda: 14
Jezik izvornika: hrvatski
Ključne riječi: umjetnička djela – forenzičke metode, boje, spektroskopija, rentgenska fluorescencija, reflektografija
Rad prihvaćen: 20.6.2017.
Sastav povjerenstva za obranu:

1. doc. dr. sc Elvira Kovač – Andrić
2. izv. prof. dr. sc. Berislav Marković
3. doc. dr. sc. Dajana Gašo – Sokač
4. doc. dr. sc. Tomislav Balić

Rad je pohranjen: u knjižnici Odjela za kemiju, Ul. cara Hadrijana 8/a, Osijek

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek
Department of Chemistry
Graduate Study of Chemistry
Scientific Area: Natural Sciences
Scientific Field: Chemistry

Use of forensic methods in the analysis of the paint in artwork

Martina Vukomanović

Thesis completed at: Department of Chemistry, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek

Supervisor: izv. prof. dr. sc. Berislav Marković

Abstract:

The aim of this graduate thesis is to state and explain the forensic methods for the analysis of the colors in the art works by describing and commenting on some examples. In painting, color is the most important element of the image. It is produces by physical mixing of binders and pigments with various additives that have the coloring properties of the surface to which they are applied. By means of forensic methods and their combination, it is possible to solve the question of authenticity of artwork, to determine the age and origin of images, to mitigate the consequences of decay of works of art, to determine the state of image, to analyze the surface of images, to reveal substructures, other layers of colors, to reveal false art etc. Methods that address these problems include: X – ray fluorescence spectroscopy (XRF), optical microscopy, scanning electron microscopy with energy dispersive X- ray spectroscopy (SEM-EDS), micro – chemical analysis, thin layer chromatography, infrared spectroscopy, infrared spectroscopy with Fourier transformation (FTIR spectroscopy), infrared reflection, Raman spectroscopy, optical fiber reflection spectroscopy (FORS), ultraviolet fluorescence (UVF), ultraviolet reflection and others.

In the methodological part of the paper, the teaching unit "Some methods of separating the mixture – CHROMATOGRAPHY" was elaborated in the form of a block hour with the aim of introducing a method for separating clean substances from homogeneuos liquid or gaseous mixtures, i.e. chromatography.

***Thesis includes*:** Pages: 47; Pictures: 15; References: 14
Original in: Croatian
Keywords: art works – Forensic methods, color, spectroscopy, x-ray fluorescence, radiography
Thesis accepted: 20.06.2017.
Reviewers:

1. doc. dr. sc. Elvira Kovač – Andrić
2. izv. prof. dr. sc. Berislav Marković
3. doc. dr. sc. Dajana Gašo – Sokač
4. doc. dr. sc. Tomislav Balić

***Thesis deposited in*:** Department of Chemistry library, Ul. cara Hadrijana 8/a, Osijek, Croatia

SADRŽAJ:

1. UVOD.....1

TEORIJSKI DIO

2. PIGMENTI, VEZIVA, BOJE I SLIKARSKA PLATNA.....3

2.1. Pigmenti.....3

2.1.1. Vrste pigmenata prema podrijetlu.....4

2.2. Veziva.....6

2.2.1. Vrste veziva.....7

2.3. Boje.....8

2.4. Slikarska platna.....9

3. UVOD U METODE ZA ANALIZU SLIKARSKIH BOJA.....11

3.1. Elektromagnetsko zračenje.....11

3.1.1. Različite dubine prodiranja elektromagnetskog zračenja..13

4. OSNOVNI KORACI PRI IDENTIFIKACIJI, OSNOVNE IDENTIFIKACIJSKE TEHNIKE.....15

5. INSTRUMENTALNE METODE ZA ANALIZU BOJA UMJETNIČKIH SLIKA.....17

5.1. Analiza pigmenata.....17

5.2. Analiza veziva.....18

6. INSTRUMENTALNE METODE ZA ANALIZU BOJA POMOĆU RENTGENSKIH ZRAKA.....20

6.1.Rentgenska fluorescentna spektroskopija (XRF).....20

7. SPEKTROSKOPIJA.....23

7.1. Infracrveno zračenje (IR).....23

7.1.1. Infracrvena spektroskopija (IR).....23

7.1.2. Infracrvena (IR) reflektografija.....25

7.1.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR spektroskopija).....26

7.2. Raman spektroskopija.....26
7.3. Refleksijska spektroskopija pomoću optičkih vlakana (FORS)....28
8. ULTRALJUBIČASTO ZRAČENJE.....30
8.1. Ultraljubičasta fluorescencija (UVF).....30
8.2. Ultraljubičasta reflektografija (UVR).....32
9. OSTALE INSTRUMENTALNE METODE ZA ANALIZU UMJETNIČKIH DJELA 33
9.1. Određivanje starosti pomoću radioaktivnog izotopa ugljika.....33
9.2. Termoluminiscencija.....34
10. ZAKLJUČAK.....35
METODIČKI DIO
11. METODIČKA OBRADA NASTAVNE JEDINICE "NEKE METODE RAZDVAJANJA SMJESA".....36
11.1. Priprema za nastavni sat.....36
11.2. Artikulacija nastavnog sata.....38
11.3. Plan ploče.....40
11.4. Radni listić.....41
11.5. Zaključak.....45
12. LITERATURA.....46
13. ŽIVOTOPIS.....47

1. UVOD

Pri proučavanju umjetničkih djela s povjesničarima umjetnosti, već desetljećima, surađuju znanstvenici. Ova je suradnja najviše izražena u slikarstvu. U slikarstvu se spektroskopskim metodama određuje sastav i vrsta materijala koji se rabe pri nastanku umjetničkih djela, tj. slika.

Probleme autentičnosti, datiranja, tj. određivanja starosti umjetničke slike, određivanja podrijetla slika, probleme propadanja umjetničkih djela, stilsko i vremensko utvrđivanje stanja slika, analizu površina slika, otkrivanje podcrteža, podslojeva boja, krivotvorine i ostale probleme uspješno rješavaju specifična znanstvena istraživanja. No niti jedna analitička metoda zasebno ne pruža potpune informacije o svim pitanjima i problemima koje je potrebno riješiti u vezi određenoga umjetničkog djela, već je za što bolje rezultate potrebno kombinirati više analitičkih metoda. Kako bismo ostvarili što bolje rezultate analize i riješili navedene probleme, potrebno je što bolje poznavati određene analitičke metode, njihove prednosti i nedostatke te je potrebno znati odrediti koja je metoda ili kombinacija metoda potrebna u jednom slučaju, a koja u nekom drugom.

Razvijanjem načina istraživanja i novih metoda analize, više nije potrebno uzimati uzorke materijala direktno sa slike koji bi se zatim obrađivali u laboratoriju, nego je do željenih informacija moguće doći i neinvazivnim metodama. Razvoj analitičkih tehnika i instrumentacije dovode do toga da je potrebno sve manje uzorka za kvalitetnu analizu i prikaz željenih rezultata te suvremena dostignuća dovode do toga da su mnoge metode prekvalificirane u prijenosne metode koje omogućavaju in-situ analize (primjer toga je prijenosna rentgenska fluorescentna spektroskopija). Za analizu umjetničkoga djela poželjno je da određena analitička metoda ili kombinacija metoda nije destruktivna (kako bi se izbjeglo bilo kakvo mijenjanje strukture i sastava tvari koje se analiziraju) ili mikroskopska (potrebne su male količine uzorka, mikroskopskih veličina). Neke od nedestruktivnih metoda razvijene u 20. stoljeću su: analiza ultraljubičastim, infracrvenim i rentgenskim zrakama, neke složene kemijske analize kao spektrografija, termoluminiscencija i moguće određivanje starosti pomoću radioaktivnih izotopa ugljika.

Boja je u slikarstvu glavno izražajno sredstvo te najvažniji element slike. Nastaje fizikalnim miješanjem vezivnih materijala i pigmenata s raznim dodatcima koja imaju svojstva bojanja površine na koju su nanesena. Pigmenti se analiziraju metodom

fluorescentne spektroskopije rentgenskim zrakama, optičkom mikroskopijom, pretražnom (skenirajućom) elektronskom mikroskopijom s energetski disperzivnom rentgenskom spektroskopijom i mikroskopskom analizom uz usporedbu sa standardima. Veziva se analiziraju mikrokemijskom analizom, tankoslojnom kromatografijom, infracrvenom spektroskopijom i infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR spektroskopija). Ostale forenzičke metode koje se obrađuju u ovom diplomskom radu su: rentgenska fluorescentna spektroskopija (XRF), infracrvena reflektografija, Raman spektroskopija, refleksijska spektroskopija pomoću optičkih vlakana (FORS), ultraljubičasta fluorescencija (UVF) i ultraljubičasta reflektografija (UVR).

U Metodičkom dijelu rada obrađena je nastavna jedinica "Neke metode razdvajanja smjesa – KROMATOGRAFIJA" u obliku blok sata s ciljem upoznavanja metode za izdvajanje čistih tvari iz homogenih tekućih ili plinovitih smjesa, tj. kromatografijom.

TEORIJSKI DIO

2. PIGMENTI, VEZIVA, BOJE I SLIKARSKA PLATNA

Kako bi se u slikarstvu što bolje spektroskopskim metodama mogao odrediti sastav i vrsta materijala od kojega je nastala umjetnička slika, potrebno je pobliže upoznati materijale i tvari kojima se služe umjetnici pri nastanku umjetničkih slika. Pri nastanku umjetničkih slika umjetnik nanosi boju na slikarsko platno, a boja je fizikalna mješavina veziva i pigmenata. Za što bolje rezultate forenzičkih metoda analize boja umjetničkih djela potrebno je poznavati veziva, pigmente, boje te tkanine koje se upotrebljavaju u slikarstvu.

2.1. Pigmenti

Riječ pigment dolazi od latinske riječi *pigmentum* što znači boja. To su praškaste, obojene, čvrste tvari netopive u vezivima, otapalima i vodi. Pigment je jedna od dvije osnovne komponente slikarskih boja, dok je druga komponenta vezivni materijal. Pigment ima ulogu bojila, a vezivni materijali imaju ulogu vezanja boje za podlogu.

Boja pigmenta ovisi o njegovoj strukturi, a to mogu biti kristalne, amorfne i polimorfne supstance. Neka od svojstava pigmenata su: netopivost u vodi, vezivima i otapalima, otpornost na nagle promjene temperature, a jedno od svojstava također je i otpornost na kiseline i lužine. Pigmenti ne smiju gubiti boju djelovanjem svjetla niti smiju tamniti. Jedno je od svojstava pigmenata i moć pokrivanja, a pod tim pojmom podrazumijeva se sposobnost pigmenta da se površina koju oni pokrivaju učini što manje vidljivom. Moć pokrivanja bit će to veća što su čestice pigmenta manje, zato što se svjetlost tako odbija od većega broja čestica. Dakle, pokrivanje ovisi o veličini čestica pigmenta, koncentraciji pigmenta i indeksu refrakcije pigmenta i veziva. Također, jedno je od svojstava i moć bojenja, koja ovisi o veličini zrna pigmenta, a povećava se time što pigment ima finije zrno. Sposobnost pigmenta da se s vezivnim materijalom osuši kroz neki određeni vremenski interval naziva se sušenje. [1]

Određena povijesna razdoblja u slikarstvu bila su ograničena pri izboru pigmenta. Kreda, glina, zelena zemlja, crna boja od pougljenih ostataka drva ili kostiju upotrebljavali

su se kao najstariji pigmenti 2000 godina pr. Kr. Azurit, malahit i cinober koristili su se u brončanom dobu u Egiptu. Prva dva sintetička anorganska bojila proizvedena su u Egiptu, a to su egipatska plava ($CaCuSi_4O_{10}$ ili $CaOCuO(SiO_2)_4$) i olovo bijela ($Pb(OH)_2$ x $2PbCO_3$). Egipatska plava boja nastaje zagrijavanjem kvarca, bakrova i kalcijeva karbonata pri temperaturi od 800 do 1000 °C:

$$CuCO_3(OH)_2 + 8SiO_2 + 2CaCO_3 \rightarrow 2CaCuSi_4O_{10} + 3CO_2 + H_2O$$

2.1.1. Vrste pigmenta prema podrijetlu

Prilikom izrade slikarskih boja koriste se dva tipa pigmenata, a to su anorganski i organski.

Anorganski pigmenti mogu biti prirodni, a nazivaju se još i zemljani pigmenti. Pripadaju najstarijim slikarskim materijalima, a dobivaju se iskopavanjem iz zemlje. Primjeri zemljanih pigmenata su: kreda, gips, zelena zemlja ...

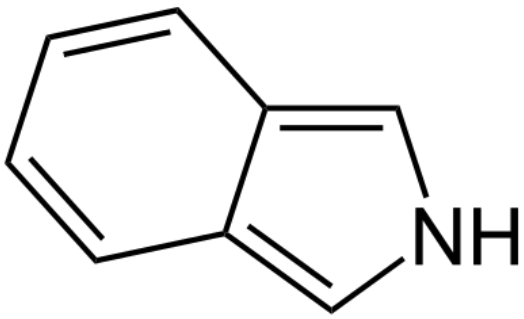
Umjetni anorganski pigmenti nazivaju se mineralni pigmenti. Po kemijskom sastavu oni mogu biti: oksidi, hidrati, sulfati, silikati, sulfidi ili karbonati prijelaznih metala. Dijele se i prema boji koju pokazuju u vidljivom dijelu spektra te ih tako dijelimo na bijele, plave, crvene, žute, zelene i crne, a neki od njih prikazani su na Slici 1. Najpoznatiji je titanijev (IV) oksid ili titanijev dioksid (TiO_2). U prirodi se javlja u tri alotropske modifikacije: rutil, brukit i anatas. Brukit kristalizira u rompskom kristalnom sustavu, dok u tetragonskom kristalnom sustavu kristaliziraju rutil i anatas. [1]

Vrste anorganskih pigmenata.			
	OKSIDI	**SULFIDI**	**KROMATI**
BIJELI	TiO_2, ZnO	ZnS	
CRVENI	Fe_2O_3, Pb_3O_4	HgS, CdS - crveni	$Pb(Cr,Mo,S)O_4$
ŽUTI	α – FeOOH	CdS -žuti	$PbCrO_4$, $ZnCrO_4$
ZELENI	Cr_2O_3		
PLAVI	Co_3O_4, $CoAl_2O_4$		
CRNI	Fe_3O_4		

Slika 1. Neke vrste anorganskih pigmenata.

Organski pigmenti mogu biti prirodni pigmenti biljnoga i životinjskoga podrijetla. Oni nastaju taloženjem bojila, biljnoga ili životinjskoga podrijetla, samostalno ili na neki supstrat. Kada se vežu na supstrat, prirodni organski pigmenti nazivaju se prirodne organske lak boje i one imaju manju moć pokrivanja. Jedan od najpoznatijih prirodnih organskih pigmenata je indijska žuta koja je životinjskog podrijetla.

Umjetni organski pigmenti nazivaju se još i katranski. To su organski spojevi čija je polazna sirovina katran kamenog ugljena. Ovi pigmenti dobivaju se kemijskim sintezama, a dijele se u dvije osnovne skupine azo-boje i policikličke pigmente. Azo-boje su sintetski organski spojevi koji u svojoj strukturi sadrže najmanje jednu azo-skupinu koja je vezana na aromatsku jezgru i jednu auksokromnu skupinu. Ovisno o svojoj stukturi različito su obojeni, a pripadaju najvažnijim sintetskim bojilima. Uglavnom obuhvaćaju žute, narančaste, crvene, ljubičaste i smeđe nijanse boje. Policiklički pigmenti su heterociklički (izoindol koji je prikazan na Slici 2.) i antrakinonski te crveni kinakridonski pigmenti, ljubičasti su dioksazinski i kinakridonski pigmenti, plavi bakrov ftalocijanin i zeleni halogenirani bakrov ftalocijanin. Dakle, ftalocijaninski pigmenti mogu biti plavi i zeleni, a nastaju spajanjem bakra s ftalocijaninom. Kao ljubičasti i crveni pigmenti koriste se kinakridonski pigmenti čija je osnovna strukturna jedinica kinakridon. [1]



Slika 2. Organski pigment koji pripada skupini policikličkih pigmenata: izoindol.

Specijalni pigmenti još su jedna posebna vrsta pigmenata kojima se postižu posebni optički i zaštitni efekti, a mogu biti: sedefasti, svjetleći (luminescentni) i magnetski pigmenti.

2.2. Veziva

Kako bi se boje lakše nanosile na podlogu one se razrjeđuju vezivnim materijalima. Boje s podlogom moraju tvoriti čvrstu, kompaktnu i trajnu površinu. Veziva se koriste kako bi se dobio sjaj, a svojim sastavom utječu na optički izgled boje zbog specifične refleksije svjetlosti, nadalje utječu na konzistenciju i proces sušenja. Sintetički polimeri najčešće su korišten tip veziva. [2]

Na neku podlogu pigmenti se mogu nanijeti i učvrstiti na 3 načina:

1. prvo se nanese vezivo, a potom pigment (pozlaćivanje),

2. pigment i vezivni materijal se pomiješaju (većina tehnika slikanja),

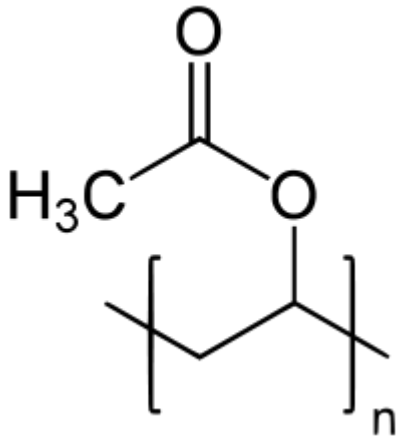
3. prvo se nanosi pigment, a tek potom vezivo (pastel).

2.2.1. Vrste veziva

Prirodna veziva koja se najčešće upotrebljavaju su žumanjak jajeta, biljna ulja, razne gume, voskovi te smole prirodnog podrijetla.

Kao tip veziva, koji se primjenjuje tijekom pripreme tempernih boja, koristio se žumanjak jajeta. Biljna su ulja esteri glicerola i viših masnih kiselina, a dobivaju se iz sjemenaka i plodova. Najčešće korištena biljna ulja u slikarstvu su: laneno, makovo, suncokretovo i orahovo ulje. Prirodne smole danas se manje upotrebljavaju kao samostalna veziva pa služe kao dodatci prekrivnim sredstvima. U upotrebi su se mnogo koristili šelak, kolofonij te jantar, kopali i indeni. Terpeni čine kemijski sastav prirodnih smola. Prirodni voskovi po kemijskom su sastavu esteri masnih kiselina s dugo lančanim alkoholima, a najpoznatiji je primjer prirodnoga voska pčelinji vosak.

Sintetička veziva koja se koriste su: alkidne smole, akrilne smole i polivinil-acetat (PVA koji je prikazan na Slici 3.).



Slika 3. Sintetičko vezivo, polivinil-acetat (PVA).

Alkidne smole su poliesteri koji nastaju polikondenzacijom nekog polialkohola, kao što su glicerol ili pentaeritritol i neke polikarboksilne kiseline (ftalne ili izoftalne kiseline koja se nalazi u obliku anhidrida). One se naknadno modificiraju što znači da se na preostale slobodne hidroksilne grupe polialkohola vežu masne kiseline, a uz tu komponentu mogu se vezati i neke druge molekule (epoksidi, akrilati) te tako nastaju modificirane alkidne smole koje imaju različita svojstva. One su najčešće nalik gelu i žuto-narančaste boje. Akril se može naći kao otopina ili kao emulzija. Akrilne smole nazivaju se još i poliakrilati koji se

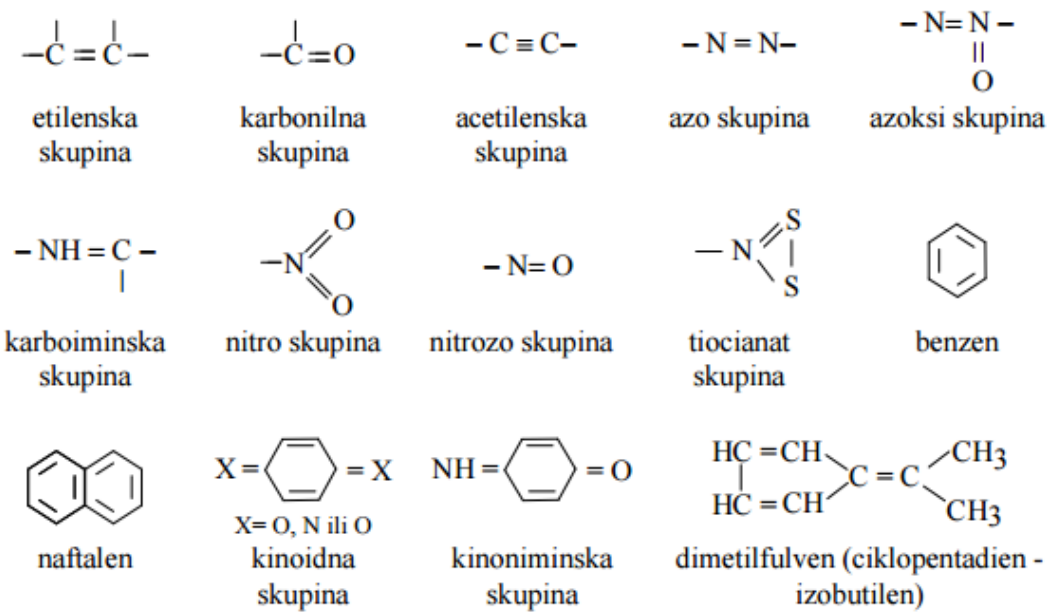
dobivaju polimerizacijom estera amida i nitrila akrilne kiseline. Poli(etil-akrilati) i poli(butil-akrilati) potječu od estera, a nastaju radikalskom polimerizacijom. Polivinil-acetat je uljevita polivinilna smola koja nastaje polimerizacijom vinil-acetata i dolazi u obliku vodene emulzije. [3]

2.3. Boje

Boja kao optički pojam označava fizikalnu osobinu svjetlosti, odnosno osjetilni doživljaj koji nastaje kada svjetlost karakteristične valne duljine upadne na mrežnicu oka. Svjetlost je elektromagnetsko zračenje. Pojam boje također označava tvar koja ima svojstvo obojiti druge tvari, zbog toga što apsorbiraju svjetlost u vidljivom dijelu spektra (390-750 nm), a imaju sposobnost obojiti tekstilna vlakna ili neke druge materijale. Dakle, ako tvar selektivno apsorbira svjetlost u vidljivom dijelu spektra, a propušta ili reflektira elektromagnetsko zračenje ostalih valnih duljina, takva je tvar obojena. [4]

Predmeti se čine crni ukoliko nema svjetlosti, tek kada se osvijetle razlikuju se njihove boje. Elektromagnetsko zračenje u rasponu od 400 do 750 nm registrira ljudsko oko. Boje neke površine mogu se objasniti kao svojstvo materije da apsorbira određene elektromagnetske valove, a neke druge reflektira, a ti podražaji u ljudskom oku izazivaju boje. Potpunu refleksiju obilježava bijela boja površine, a potpunu apsorpciju crna boja površine.

O. Witt 1878. godine iznio je teoriju o konstituciji boja, koja s nekim određenim dopunama i izmjenama vrijedi još i danas. Apsorpcija svjetla u određenom području tj. boja organskih spojeva, uvjetovana je prisutnošću kromofora, a neki od njih prikazani su na Slici 4. [4]



Slika 4. Prikaz nekih kromofora koji uvjetuju boju organskih spojeva. [4]

Boja je glavno izražajno sredstvo u slikarstvu te najvažniji element slike. Ona nastaje fizikalnim miješanjem vezivnih materijala i pigmenata s raznim dodatcima koja imaju svojstva bojanja površine na koju su nanesena. Boje se dijele na kromatske i akromatske. Crna, bijela i siva pripadaju u akromatske boje, dok kromatske dijelimo na osnovne (crvena, plava i žuta) i izvedene (sve boje koje dobijemo miješanjem). Kromatska kvaliteta, ton i intenzitet boje tri su karakteristike koje posjeduje svaka boja.

2.4. Slikarska platna

Tekstilna se vlakna razlikuju po svojim svojstvima i građi. U slikarstvu se koriste: laneno platno, platno od konoplje, jutino platno i platno od pamuka. Laneno se platno dobiva iz stabljike biljke lana, a glavne su karakteristike ovoga platna njegova elastičnost i mekoća, a najčešće je zeleno-sive boje. Celuloza je glavni sastojak lanenoga vlakna. Platno od konoplje manje je elastično, ali čvršće od lanenoga zbog toga što je konopljino vlakno duže, dlakavije i drvenastije. Jutino platno brzo se istroši i raspadne (djelovanjem svjetla juta

tamni) i nije elastično, a najkvalitetnija su platna najmekša i srebrne su boje. Iz biljke pamuka nastaje mekano pamučno vlakno koje je po svom sastavu gotovo čista celuloza te nije dovoljno elastično jer istezanjem ostaje rastegnuto. [5]

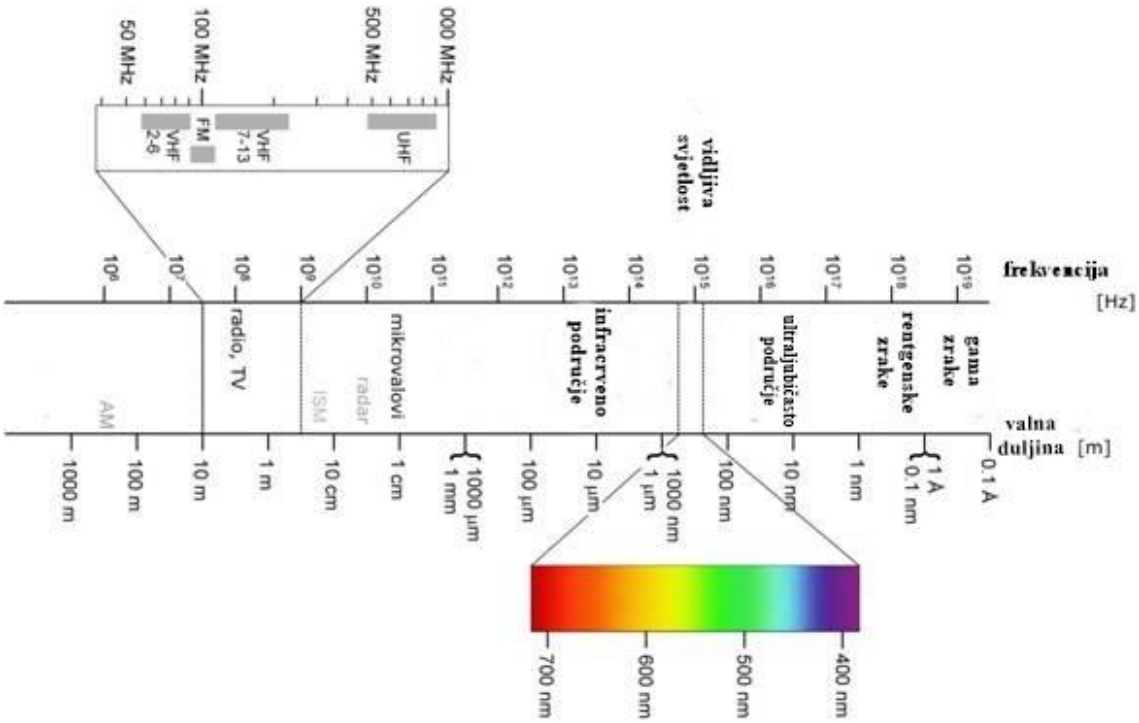
Bojenje tekstilnog platna obavlja se tako što se pigment veže na vlakno mehaničkim ili kemijskim putem te adsorpcijom. O vrsti pigmenta i kemijskoj strukturi i sastavu vlakna koja čine tekstilno platno ovisi kojom će se od ove tri mogućnosti obojiti tekstilno platno. Adsorpcijom se pigment adsorbira na površinu vlakna, ovako vezan pigment difundira u unutrašnjost vlakna te na taj način stvara komplekse. Pigment se pomoću veziva mehanički može pričvrstiti na vlakno, a ovakav tip bojanja tekstilnog vlakna naziva se mehaničko vezanje. Kod metode kemijskog vezanja pigmenta na vlakno tijekom bojanja tekstilnog platna, pigment kemijski reagira sa slobodnim skupinama vlakna. [4]

3. UVOD U METODE ZA ANALIZU SLIKARSKIH BOJA

Pri analizi slikarskih boja izražena je suradnja između znanstvenika i povjesničara umjetnosti, kako bi se raznim spektroskopskim metodama odredio sastav i vrsta materijala koji se rabe pri nastanku umjetničkih slika. Prethodno je objašnjen sastav i vrsta materijala koji se upotrebljavaju pri nastanku umjetničkih slika i potrebno je detaljnije objasniti koje se to forenzičke metode upotrebljavaju pri analizi umjetničkih djela. Zbog toga je važno pojasniti i elektromagnetska, rentgenska, ultraljubičasta i infracrvena zračenja.

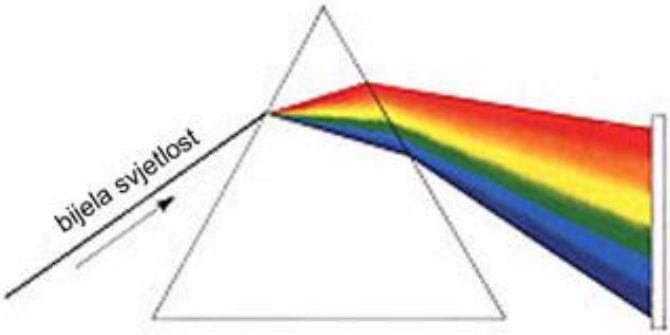
3.1. Elektromagnetsko zračenje

Zračenje se općenito može podijeliti na elektromagnetsko i korpuskularno zračenje. Elektromagnetsko zračenje sadrži i valna (pri širenju kroz prostor) i čestična (pri interakciji s materijom) svojstva što znači da je dualne prirode. Osnovna svojstva elektromagnetskog zračenja su: brzina prostiranja, frekvencija, valna duljina i energija fotona. Elektromagnetski valovi, iako imaju valnu duljinu, putuju stalnom brzinom i imaju frekvenciju koja se ne može direktno izmjeriti nego se izračunava iz valne duljine i brzine. Taj je raspon frekvencije od 10 Hz do 10^{23} Hz. Spektar elektromagnetskih valova dijelimo u više različitih područja koja su poredana prema valnim duljinama, kao što su: gama zrake, rentgenske zrake, ultraljubičasta svjetlost, vidljiva svjetlost, infracrvena svjetlost, mikrovalovi i radiovalovi. Cijelo područje valnih duljina obuhvaća od 10^{-15} m do 10^{7} m. Dio elektromagnetskog spektra koji je u rasponu od 380 do 750 nm, vidljiv je ljudskom oku i taj dio spektra nazivamo vidljivi dio spektra. Na Slici 5. prikazan je elektromagnetski spektar.



Slika 5. Elektromagnetski spektar.[6]

Spektar boja nastaje kada zraka bijele svjetlosti prođe kroz prizmu te se tako razlažu boje čiji je redoslijed uvijek konstantan, u rasponu od crvene do ljubičaste. Svaka od boja u tom rasponu ima jedinstvenu valnu duljinu. U spektru koji je vidljiv ljudskom oku, crvena boja ima najveću valnu duljinu, dok ljubičasta ima najmanju. Disperzija svjetlosti pojava je razlaganja bijele svjetlosti pomoću prizme, a do te pojave dolazi zato što svaka valna duljina ima različit indeks loma svjetlosti, što je prikazano na Slici 6.



Slika 6. Disperzija svjetlosti na prizmi.

Apsorpcija i emisija zračenja fizikalni su procesi koji se odvijaju prilikom interakcije zračenja i materije prilikom kojih dolazi do promjene energije tvari. Interakcije zračenja i materije prilikom koje dolazi do promjene smjera ili svojstva zračenja su: lom zračenja, interferencija i difrakcija, raspršenje i polarizacija zračenja.

3.1.1. Različite dubine prodiranja elektromagnetskog zračenja

Različite energije elektromagnetskog zračenja uzrokuju i različitu dubinu prodiranja u materijal te nam zato različite vrste zračenja mogu pružiti i različite informacije. Prema dubini prodiranja elektromagnetskog zračenja možemo napraviti glavnu podjelu analiza umjetnina elektromagnetskim zračenjem te razdvojiti površinska i dubinska ispitivanja.

Površinska ispitivanja mogu se podijeliti na ispitivanja s prirodnim i monokromatskim svjetlom i ispitivanja ultraljubičastim zračenjem. U ispitivanja s prirodnim i monokromatskim svjetlom, koja se najčešće koriste, svrstavamo analize pod direktnim i kosim svjetlom te IR makro i IR mikro ispitivanja.

U ispitivanja ultaljubičastim zračenjem, koja se tradicionalno najčešće koriste, svrstavaju se:

a) UV fotografija
b) UV fluorescencija
c) UV reflektografija

Dubinska ispitivanja pri proučavanju umjetničkih slika koja se najčešće koriste kao prvi analitički koraci su:

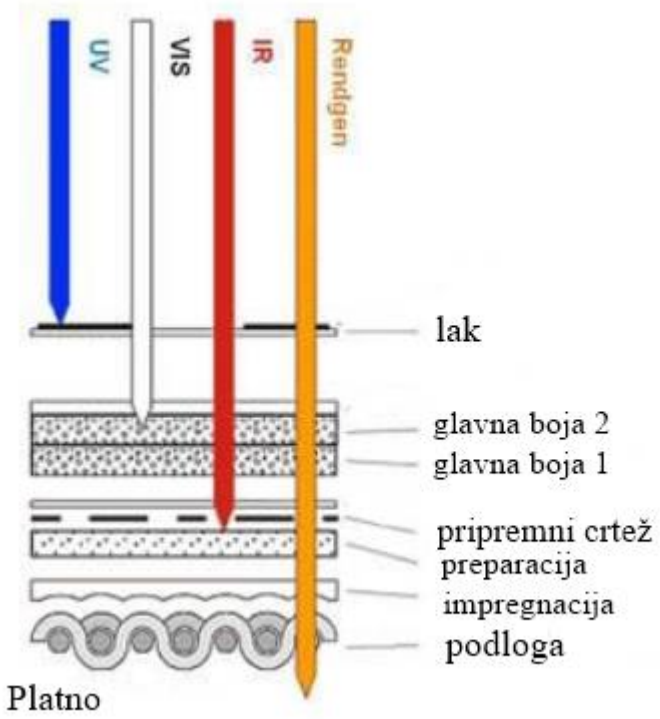
1. Ispitivanja infracrvenim (IR) zračenjem:

a) IR fotografija
b) IR reflektografija
c) IR luminiscencija

2. Radiografija:

a) Rentgen
b) Gama zrake
c) Autoradiografija (NAAR)

Dubine prodiranja elektromagnetskog zračenja na umjetničkoj slici ovise o frekvenciji. Ultraljubičasto zračenje daje informacije o površini slike, zato što se zaustavlja već na laku. Vidljiva svjetlost omogućava raspoznavanje boje, zato što prodire do slojeva boje. Infracrveno zračenje prodire do podloge slike, dok će rentgensko zračenje većim dijelom proći kroz sliku. Slika 7. prikazuje dubine prodiranja elektromagnetskog zračenja kroz umjetničku sliku. [7]



Slika 7. Dubine prodiranja elektromagnetskog zračenja kroz umjetničku sliku.

4. OSNOVNI KORACI PRI IDENTIFIKACIJI, OSNOVNE IDENTIFIKACIJSKE TEHNIKE

Iako ovi koraci ne pripadaju instrumentalnim metodama za analizu boja umjetničkih djela, najprije je potrebno njih odraditi za dobivanje boljeg uvida oko karakterizacije materijala koje je slikar koristio pri nastanku određenoga umjetničkog djela te kako bi se znalo odrediti daljnje aktivnosti, tj. metode pri analizi umjetničke slike.

Osnovne identifikacijske tehnike su:

1) Vizualna identifikacija
2) Kemijski spot testovi
3) Gustoća
4) Topivost
5) Toplinski testovi

Vizualna identifikacija daje bolji uvid pri određivanju boje, završnom sloju, degradacijama i metodama nastajanja. Ukoliko se objekt osvijetli, dobivaju se i informacije ovisno o smjeru osvjetljavanja objekta. Direktnim svjetlom dobivaju se informacije o boji, prozirnosti i sjaju, a ako se objekt osvijetli sa strane tj. kosim svjetlom, dobivaju se informacije o teksturi. Transmisijskim svjetlom kroz stražnju stranu objekta mogu se dobiti informacije o krpanju, poderotinama i vodenom žigu.

Princip je provođenja kemijskih spot testova sljedeći: kapne se kemijski reagens na nepoznatu mješavinu te ako je prisutna tražena tvar dolazi do kemijske reakcije koju se može zamijetiti ako dođe do promjene boje, nastaju mjehurići, stvori se neki karakteristični miris i ostalo. Ovi testovi predstavljaju jednostavne procedure koje mogu precizno odrediti traženu tvar.

Materijali se međusobno razlikuju po svojoj gustoći, dakle precizno određivanje gustoće može nam pomoći pri određivanju materijala. Gustoća se izračunava prema izrazu:

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

Topivost je osnovna identifikacijska tehnika koja se koristi za diferencijaciju najčešće supstanca organskoga podrijetla kao što su, primjerice, lipidi. Oni su netopivi u vodi, ali su topivi u organskim otapalima. Uzorak je potrebno staviti u epruvetu u kojoj se već nalazi par kapljica otapala. Ovaj je proces potrebno ponoviti s raznim otapalima kao što su kloroform, etanol, heksan, benzen, eter kako bi se odredila topivost materijala.

Toplinski su testovi jednostavna i brza metoda kojom se identificiraju pojedini elementi, a rade se prema sljedećem principu: potrebno je uzorak staviti u vatru, a svaki pojedini element ima karakterističnu boju plamena. Na primjer, boja je plamena kalcija crveno–narančasta, bakra je zeleno–plava, dok je boja plamena kalija ljubičasta. [7]

5. INSTRUMENTALNE METODE ZA ANALIZU BOJA UMJETNIČKIH SLIKA

Prilikom analize umjetničkih slika potrebno je izvršiti analize prisutnih pigmenata i vezivnih materijala kako bi se skupile potrebne informacije o umjetničkom djelu tj. slici. Sveobuhvatne informacije o kemijskom sastavu pigmenta daju moderne metode analize, za koje su potrebne manje količine uzorka iz slike za dobivanje rezultata i takve se metode nazivaju destruktivnim metodama. U nedestruktivne metode analize umjetničkih slika svrstava se: analiza zračenjem ultraljubičastim, infracrvenim i rentgenskim zrakama, složenije kemijske analize koje uključuju spektrografiju, termoluminiscenciju i određivanje starosti uz pomoć radioaktivnih izotopa ugljika. Moderne metode analize najčešće se temelje na kombinaciji metoda za analizu slika, koje se kombiniraju s povijesnim znanjima o samom umjetničkom djelu, povijesnom razdoblju u kojem je slika nastala, pigmentu i ostalom. Dakle nije moguće koristiti jedinstven analitički pristup pri analizi svojstava pigmenta te je zato proces analize pigmenta raznolik i ovisi o svakoj pojedinoj slici zasebno. Kako bi se dobili što točniji rezultati analize umjetničke slike, analiza mora biti temeljita te se nikako ne smije zaboraviti ni činjenica da je znanje o povijesti umjetnosti od izuzetne važnosti.

5.1. Analiza pigmenta

Ove obojene, praškaste, čvrste tvari koje su jedna od dvije osnovne komponente slikarskih boja analiziraju se metodom fluorescentne spektroskopije rentgenskim zrakama (eng. X-ray fluorescence, XRF), optičkom mikroskopijom, pretražnom elektronskom mikroskopijom s energijsko disperzivnom rentgenskom spektroskopijom (eng. scanning electron microscopy with energy dispersive X- ray spectroscopy, SEM-EDS) i mikroskopskom analizom uz usporedbu sa standardima.

Fluorescentna spektroskopija rentgenskim zrakama (RTG fluorescencija) temelji se na ozračivanju uzorka rentgenskim zrakama zbog čega dolazi do fotoelektričnog efekta, pri čemu nastaju karakteristične rentgenske zrake za svaki element uzorka. Tako nastale rentgenske zrake nazivaju se rentgenska fluorescencija. Analizom i detekcijom tih novonastalih zraka može se ustanoviti prisutnost svih elemenata između kalija i urana.

Optička mikroskopija površinska je metoda za analizu boja umjetničkih djela. Za analizu se koristi mikroskop koji je optički instrument, a sastoji se od dva sustava leća koje mogu znatno povećati vidni kut pod kojim gledamo predmete.

SEM-EDS je kombinacija pretražne (skenirajuće) elektronske mikroskopije i energetski disperzivne rentgenske spektroskopije. Pretražna elektronska mikroskopija temelji se na primjeni snopa elektrona, koji se odbijaju od vanjske površine preparata i tako skeniraju površinu preparata i stvaraju sliku. Energetski disperzivna rentgenska spektroskopija analitička je tehnika koja se koristi za elementarnu analizu ili kemijsku karakterizaciju uzorka. Temelji se na načelu da svaki element ima jedinstvenu atomsku strukturu koji omogućuju jedinstven skup pikova na njegovu elektromagnetskom emisijskom spektru. EDS metoda omogućava brzu analizu uzorka (od 10 do 100 sekundi). Analiza materijala, njihova kontrola i karakterizacija temelje se na poznavanju njihove mikrostrukture, zbog toga je veoma važno poznavanje metoda za analizu mikrostrukturnih karakteristika određenih materijala. Za takva istraživanja značajne su elektronske metode, a jedna od njih je i SEM-EDS. [2]

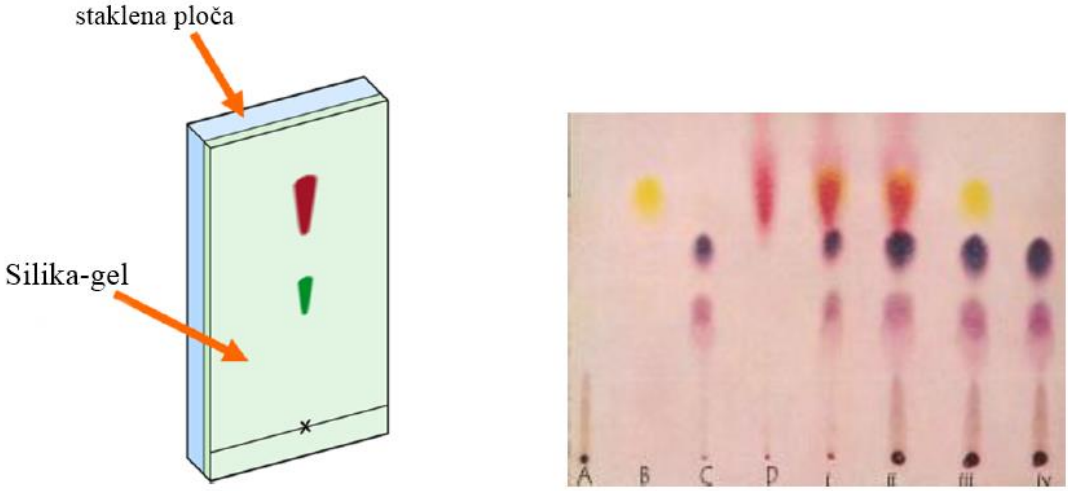
5.2. Analiza veziva

Vezivni materijali analiziraju se mikrokemijskom analizom, tankoslojnom kromatografijom, infracrvenom spektroskopijom i infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR spektroskopija). [8]

Mikrokemijska analiza temelji se na testovima topljivosti nizom otapala kojim se testira isti uzorak. Temeljem topljivosti uzorka u različitim otapalima moguće je utvrditi skupinu veziva te možda čak i koje je vezivo točno prisutno u uzorku. Ovakve su analize kvalitativne analitičke mikrokemijske analize.

Tankoslojna kromatografija metoda je odvajanja, pri čemu se smjese tvari rastavljaju na svoje komponente, raspodijeljene između dvije faze koje se međusobno ne miješaju. Te dvije faze su stacionarna ili nepokretna i mobilna ili pokretna faza. Penjanjem mobilne faze kapilarnim silama po stacionarnoj fazi, koja je u ovom slučaju ploča od silika-gela, dolazi do razdvajanja sastojaka iz smjese ovisno o njihovim razlikama topljivosti u mobilnoj fazi.

Komponente smjese, koje su bolje topljive u pokretnoj fazi, putuju brže od onih koje su slabije topljive. Razdvojene komponente na ploči silika-gela određuju se usporedbom položaja mrlja uzorka s položajem mrlja standarda što nam je prikazano na Slici 8.



Slika 8. Lijevo se nalazi podloga namijenjena za tankoslojnu kromatografiju, dok je desno primjer tipičnog kromatograma.

6. INSTRUMENTALNE METODE ZA ANALIZU BOJA POMOĆU RENTGENSKIH ZRAKA

Pomoću rentgenskih zraka moguće je istražiti unutrašnjost predmeta. Dakle uz pomoć rentgenskih zraka moguće je odrediti elemente od kojih je sastavljen drveni nosač, razne zakrpe na platnu, a moguće je odrediti i podcrteže, tj. staru sliku ispod nove te razna oštećenja slikanog sloja. Rentgenskim zrakama moguće je odrediti i krivotvorine, primjerice na drvenim rezbarijama, ukoliko one u sebi sadrže neke metalne nosače koji su novijeg datuma. Također su korištene za određivanje i analizu udjela mangana i kobalta u plavoj caklini kineskog porculana.

6.1. Rentgenska fluorescentna spektroskopija (XRF)

Fluorescentna spektroskopija rentgenskim zrakama (XRF) pripada emisijskoj tehnici koja se temelji na ozračivanju uzorka rentgenskim zrakama, zbog čega dolazi do fotoelektričnog efekta (izbacivanja elektrona iz unutrašnjih ljusaka te na ta mjesta padaju elektroni vanjskih ljusaka) pri čemu nastaju karakteristične rentgenske zrake za svaki element uzorka. Tako nastale rentgenske zrake nazivaju se rentgenska fluorescencija. Rentgenske zrake prodiru kroz površinu nanesene boje što pruža elementarnu informaciju. Analizom i detekcijom tih novonastalih zraka može se ustanoviti prisutnost elemenata između kalija i urana. Dakle pomoću XRF fluorescencije može se kvantitativno odrediti kemijski sastav uzorka te se njome mogu odrediti i vrlo male količine prisutnih elemenata, a mogu se istraživati kruti uzroci, tekući, čak i uzorci u prahu. [9]

Ova je metoda univerzalna, brza, nedestruktivna i jedna je od osnovnih fizikalnih metoda za istraživanja u restauratorskom području. To je veoma brza metoda analize umjetničkih slika, zato što omogućava analizu velikog broja sličnih objekata. Zahtjeva mikroskopske količine materijala potrebnoga za analizu uzorka. Njome se identificiraju, tj. analiziraju, anorganski pigmenti.

Razvojem ove metode došlo je do minijaturizacije instrumentacije za proizvodnju rentgenskog zračenja i njegovu detekciju što nam omogućava lako prijenosne XRF uređaje

za elementarnu analizu. Ovu metodu možemo kombinirati s Ramanovom spektroskopijom, FTIR molekularnom spektroskopijom i pretražnom elektronskom mikroskopijom.

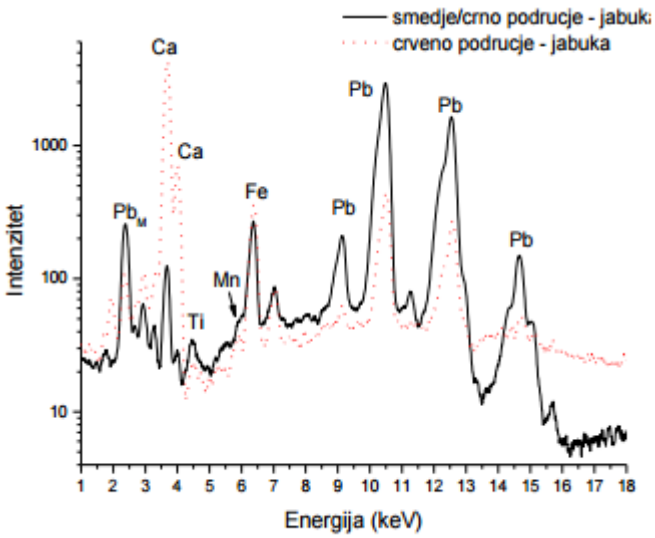
Sastavni su dijelovi umjetničke slike: baza, pripravni sloj, sloj boje, zaštitni sloj, pigmenti i ostalo, a postupak rentgenskog zračenja zasniva se na tome da slike apsorbiraju rentgensko zračenje. Pomoću apsorpcijske moći moguće je klasificirati slikarske materijale tako što nisku moć apsorpcije imaju slikarska platna, debele drvene podloge, a lakše mineralne boje imaju srednju moć apsorpcije, dok visoku moć apsorpcije ima bijela boja (oksidi cinka) i mineralni pigmenti, a vrlo visoku moć apsorpcije imaju bojila teških metala. Snimak analize pomoću XRF-a naziva se radiogram.

Pomoću ove metode analizirana je slika u romaničkoj crkvi sv. Nikole u Winkelu, koja se nalazi nedaleko Beča u Austriji. Smatra se da slika datira iz 1220. godine. Na toj slici, koja je prikazana na Slici 9., nalazi se jabuka u Adamovoj ruci. Izvorno je jabuka bila crvene boje, ali došlo je do djelomičnog crnjenja. Analiza je izvršena in-situ, a pigmenti su analizirani nedestruktivno i bez uzorkovanja. [7]

Slika 9. Slika koja prikazuje jabuku u Adamovoj ruci, a datira iz 1220. godine te se nalazi u romaničkoj crkvi sv. Nikole u Winkelu. [7]

Na Slici 10. prikazani su spektri dobiveni na crnim i crvenim područjima jabuke koja se nalazi prikazana na Slici 9. Zbog velikoga udjela olova dolazi do crnjenja jabuke koja je izvorno bila crvene boje. Povećanje udjela olova dovodi do nižih koncentracija kalcija i željeza u crnom dijelu jabuke. Svi nabrojani pigmenti koristili su se u srednjem vijeku pri nastajanju zidnih slika. Pb_3O_4 tj. minij pod utjecajem svjetla tamni, prelazi u crni PbO_2. Olovo također reagira s vodikovim sulfidom (sumporovodikom) koji se nalazi u zraku, ali i

s pigmentima koji sadrže sumpor te nastaje smeđe-crni olovni sulfid. Dakle, područja koja sadrže više olova sklonija su crnjenju od područja koja sadrže manje olova, a to sve dokazano je XRF spektrima koji su prikazani na Slici 10. [7]



Slika 10. XRF spektri za zidnu sliku iz romaničke crkve sv. Nikole u Winkelu. [7]

7. SPEKTROSKOPIJA

Spektroskopija je jedna od grana fizike koja proučava interakciju materije i elektromagnetskog zračenja. Pomoću ovih metoda analiziraju se slikarske boje i identificiraju pigmenti korišteni na umjetničkim slikama. Spektroskopske su metode analize slikarskih boja: infracrvena spektroskopija, infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (eng. infrared spectroscopy with Fourier transformation, FTIR spektroskopija), Raman spektroskopija i refleksijska spektroskopija pomoću optičkih vlakana (eng. optical fiber reflection spectroscopy, FORS).

7.1. Infracrveno zračenje (IR)

Infracrveno zračenje otkrio je F.W. Herschel 1800. godine tako što je zapazio u spektru Sunčeva zračenja, koje je dobio uz pomoć optičke prizme, da najvišu temperaturu ima područje koje se nastavlja na crveni dio vidljivog spektra. To zračenje nalazi se na energijski nižoj strani vidljivoga dijela elektromagnetskog spektra, tj. to je elektromagnetsko zračenje valnih duljina između 0,8 μm i nekoliko stotina mikrometara. Ovisno o valnim duljinama podjela IR područja glasi:

1) NIR (near infrared – blisko infracrveno zračenje): 750 – 1400 nm
2) SWIR (short wave infrared – kratkovalno infracrveno zračenje): 1400 – 3000 nm
3) MWIR (middle wave infrared – srednjevalno infracrveno zračenje): 3000 – 8000 nm
4) LWIR (long wave infrared – dugovalno infracrveno zračenje): 8000 – 15000 nm
5) FIR (far infrared – daleko infracrveno zračenje): 15000 nm – 1000 μm

7.1.1. Infracrvena spektroskopija (IR)

Infracrveno zračenje može prodrijeti do slojeva slike do kojih više ne doseže vidljiva svjetlost i zato se ova tehnika najčešće koristi za otkrivanje podcrteža. Ova metoda može

učiniti slojeve boje prozirnima, zato što o valnoj duljini svjetlosti ovisi pokrivnost pigmenta. Ukoliko su podcrteži nacrtani crnom bojom na bijeloj podlozi, kao kod renesansnih slika, ova tehnika postiže najbolje rezultate. Crna boja apsorbira IR zračenje, dok ga bijela pozadina reflektira. Grafit primjerice jako dobro apsorbira IR zračenje, dok gips i kreda jako dobro reflektiraju IR zrake.

IR spektroskopija metoda je koja služi za otkrivanje podcrteža, crteža, skrivenih slojeva boja na slikama, prikazuje restauratorske zahvate te sve promjene kroz koje je slika prolazila tijekom vremena, a ti podatci mnogo nam govore o stupnju očuvanosti slike, autentičnosti djela i načinu nastanka toga djela, osim toga ova metoda govori nam je li slika original ili kopija. Na Slici 11. lijevo prikazan je detalj s flamanskog portreta koji potječe iz 16. stoljeća, dok se na slici desno nalazi podcrtež koji je prikazan IR zrakama. [9]

Slika 11. Detalj flamanskog portreta iz 16. stoljeća: IR prikazuje podcrtež. [9]

Prednosti su IR spektroskopije u slikarstvu to što ova metoda omogućuje promatranje slika, tj. podcrteža nacrtanih ugljenom i grafitom ispod slojeva boja, dok ne prikazuje podslike nastale korištenjem crvene krede. Ova metoda teško prikazuje crteže koji se nalaze ispod plavih pigmenata te je cijena kvalitetnih uređaja za ovu analizu slikarskih boja prevelika za neke manje laboratorije.

7.1.2. Infracrvena (IR) reflektografija

Pomoću snimaka koji se dobivaju infracrvenim zrakama moguće je odrediti je li umjetnička slika original ili kopija, također mogu se odrediti i sve izmjene nastale na slici tijekom restauracije, za otkrivanje skrivenih slojeva boja na umjetničkim djelima, podcrteža, autorovoga rukopisa i ostaloga. Pri infracrvenoj reflektografiji koristi se dio infracrvenog spektra opsega valnih duljina od 320 do 3000 nm, koje su najbliže vidljivom dijelu elektromagnetskog zračenja. U ovoj metodi jedno je od najbitnijih svojstava transmisija, drugim riječima propuštanje elektromagnetskog zračenja. Pri izradi umjetničke slike koriste se selektivno propusni materijali, što znači da takvi materijali propuštaju samo određene valne duljine infracrvenog zračenja dok ostale apsorbiraju.

IR reflektografija metoda je koja služi za otkrivanje podcrteža i podslojeva boja umjetničkih slika. Različiti materijali različito reflektiraju IR zračenje, zbog toga se ova metoda upotrebljava i pri zaštiti novčanica od krivotvorenja. Boje koje se upotrebljavaju pri krivotvorenju jednake su pri vidljivoj svjetlosti, ali različite na različitim valnim duljinama. IR reflektografija također je važna pri otkrivanju krivotvorenih slika te daje najviše podataka o autorovu rukopisu (to su potezi kista). Rentgenska fotografija (XRF) prodire znatno dublje od IR reflektografije, ali pomoću ove metode također je moguće otkriti podcrteže, preslike i sva predomišljanja slikara.

Za snimanja IR zrakama koriste se CCD (eng. Charge Coupled Device – Napunjeni spojeni uređaj) kamere koje danas sadrže spektar senzora koji zaprimljene elektromagnetske signale prevode u električne, tako što su povezane s monitorom na kojem je prikazan rezultat snimanja. Ovako dobiveni rezultati snimanja IR zrakama nazivaju se reflektogrami koji se pomoću posebnoga programa integriraju u cjeloviti infracrveni snimak umjetničke slike. Takav integrirani infracrveni snimak sadrži informacije koje se odnose na površinu slike. Infracrveno zračenje prolazi kroz slikani sloj i reflektira se na nosiocu, a taj reflektirani dio reagira s pigmentima. Princip dobivanja reflektograma temelji se na procesima refleksije, apsorpcije i transmisije IR zračenja. Kao što je već spomenuto IR zračenje najbolje apsorbiraju crne boje i bojila, dakle materijali koji sadrže ugljik. Originalni crtež može biti nevidljiv kada materijal ne apsorbira IR zračenje ili kada je refleksija preparacije niska.

Princip digitalne IR reflektografije temelji se sve više na upotrebi IR detektora, proširena je osjetljivost IR detekcije do cca 14 000 nm. Budućnost ove metode je multi-spektralna IR reflektografija koja će sadržavati nekoliko IR detektora, a svaki će biti osjetljiv samo na određeni dio IR spektra. Rezultat će biti mogućnost detekcije više slika istoga objekta, a svaka sa svojim dijelom IR spektra te će svaki prikazivati različite dijelove podslojeva. [7]

7.1.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR spektroskopija)

Interferometar je osnovni dio instrumenta za Infracrvenu spektroskopiju s Fourierovom transformacijom. Najčešće se koriste interferometri s dvostrukim snopom što znači da imaju dva izvora zračenja, učvršćeno i pokretno ogledalo, detektor i monitor. Kada signal dođe do računala, on se potom obrađuje i vrši Fourierovu transformaciju interferograma. FTIR spektroskopija je znatno preciznija i brža metoda od IR spektroskopije, koja daje optimalan spektar i ima visoku rezoluciju koja se može mijenjati s osobinama uzorka. Pomoću FTIR spektroskopije analiziraju se pigmenti, punila te vezivni materijali poput smole, ugljikohidrata, voskova, proteina i ulja. [7]

7.2. Raman spektroskopija

Indijski fizičar C.V. Raman 1928. godine uočio je da se mala količina raspršenog vidljivog svjetla razlikuje od početnog (upadnog svjetla) s određenih molekula te se na tom otkriću bazira Raman spektroskopija. Raman spektroskopijom dobivaju se informacije koje omogućavaju identifikaciju pigmenta uz pomoć Raman spektra. Ova je metoda veoma osjetljiva, nije invazivna, može se primijeniti in-situ te ima vrlo visoku prostornu rezoluciju. Ovom metodom dobivaju se informacije o kemijskoj strukturi i fizikalnim svojstvima kako bi se mogle identificirati tvari s nekim karakterističnim spektralnim uzorkom. Uzorak koji se testira može biti u svim trima agregatnim stanjima (kruto, tekuće i plinovito) zbog čega Ramanovo raspršenje ima jako veliku primjenu. Raman spektroskopija nije destruktivna metoda, a jedna od prednosti je i analiza slojeva koji se ne nalaze na samoj površini slike.

Pomoću ove metode možemo identificirati vrstu anorganskog materijala korištenoga za stvaranje određene boje umjetničke slike i njegovu fizikalnu formu. Ova se metoda upotrebljava za razlikovanje originalne umjetničke slike od kopije te za otkrivanje vremena nastajanja određene umjetničke slike. [10]

Grafičke materijale nije moguće identificirati golim okom, stoga se za identifikaciju grafičkih materijala kombiniraju metode Raman mikrospektrometrije i PIXE (česticama izazvana emisija x-zraka). Suradnja s muzejom Gustava Moreaua u Parizu omogućila je priliku za testiranje kombinacije ovih dviju analitičkih tehnika. Gustav Moreau, francuski slikar, napravio je mnogo monokromatskih crteža na papiru s crnim materijalima koji sadrže ugljik kao što su grafit, crna kreda ili tinta, a ponekad i dva materijala odjednom. U slučaju crteža G.M. elementarne metode kao što je PIXE nisu dovoljne jer ne detektiraju ugljik, pa Raman pomaže u karakterizaciji materijala korištenih na crtežima. PIXE identificira kemijske elemente vezane za ugljik, a Raman identificira alotrope. Šest crteža Gustava Moreaua izabrano je za analizu zbog vizualne razlike u korištenim materijalima (crna kreda, grafit, olovka i kineska tinta, olovka i crna tinta), jedan od njih prikazan je na Slici 12. Četiri glavna grafička medija koja se koriste od 19. stoljeća su ugljen, crna kreda, grafit i pastele. Koriste se čisti ili miješani s organskim tvarima kako bi dobili crnu boju. Analizirani crteži najprije su detaljno pregledani i fotografirani pod različitim uvjetima osvjetljenja, pod običnim, ultraljubičastim i infracrvenim svjetlom. Zatim je svaki crtež detaljno pregledan pod mikroskopom kako bi se identificirao broj različitih materijala koji su korišteni. Infracrveno zračenje bilo je najbolji pokazatelj za tragove ugljika, pošto ovaj element jako apsorbira u infracrvenom području. Tinta u dvama crtežima nije apsorbirala infracrveno zračenje što je dokaz da ta tinta nije od ugljika kako je pretpostavljeno. Ultraljubičasti pregled na crtežima nije dao nikakve dodatne informacije. Najprije su Raman spektrom analizirani dostupni uzorci: grafit, ugljen, crna kreda i pigmenti ugljikove tinte kako bi se odredile oznake ovih ugljikovih spojeva te su nakon toga analizirani crteži. Spojem PIXE i Ramana određeni su materijali koji su korišteni u izradi. Raman je identificirao dva tipa materijala, one koji sadrže ugljik i one koji ga ne sadrže (tinta koja nije pokazala niti jednu od karakterističnih vibracija ugljika). Obje korištene tehnike Raman i PIXE u potpunosti su bezopasne za crteže. Grafit, grafitna olovka, crna kreda i sintetička crna kreda identificirane su ovim tehnikama, što znači da sadrže ugljik, dok 2 crteža, za koja se vjerovalo da su izgrađena kineskom tintom, zapravo su nacrtna posebnom tintom od drva za potpalu. [11]

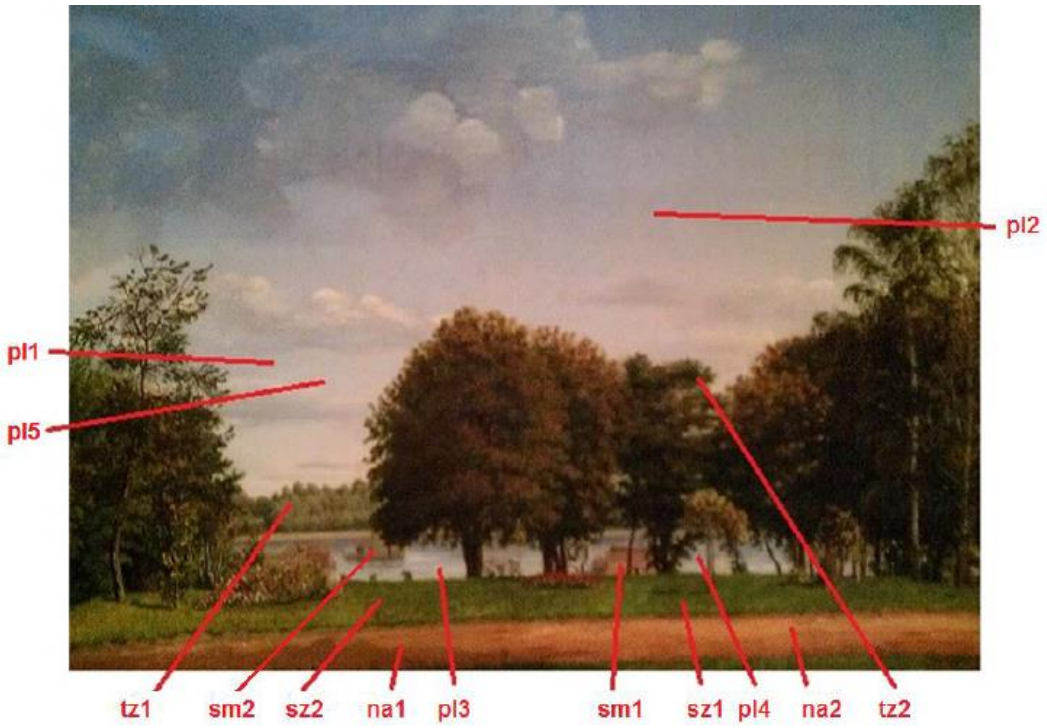
Slika 12. Jedan od crteža Gustava Moreaua koji je izabran za analizu grafičkih materijala kombinirane metode Raman mikrospektrometrija i PIXE. [11]

7.3. Refleksijska spektroskopija pomoću optičkih vlakana (FORS)

Refleksijska spektroskopija pomoću optičkih vlakana spektroskopska je metoda koja se temelji na refleksiji svjetlosti, dakle omogućuje nam snimanje spektra te reflektirane svjetlosti s neke površine. Optički kabel prenosi reflektiranu svjetlost do spektrometra u kojem dolazi do optičke rešetke. Nadalje, svjetlost se preko fokusirajućeg zrcala prenosi do CCD linearnog detektora koji optički signal pretvara u digitalni. Digitalni se signal putem USB sučelja prenosi do monitora gdje se obrađuje pomoću odgovarajućeg softvera.

FORS metoda najčešće se kombinira s Ramanovom spektroskopijom zato što ova metoda identificira pigmente, dok ih FORS samo analizira.

Primjer FORS analize slike snimljen je u Gradskom muzeju u Vukovaru. Analizirane su boje na slikama, no najprije su snimljeni referentni intenzitet refleksijskog standarda i referentni tamni spektar. Potom su na slici Perivoj dvorca Eltz, snimljeni spektri različitih boja kao što su: plava, narančasta, smeđa, tamnozelena i svijetlozelena. Položaji na kojima su snimani ti spektri prikazani su na Slici 13. [12]



Slika 13. Slika prikazuje Perivoj dvorca Eltz te su na njoj označeni položaji na kojima su se snimali spektri različitih boja. [12]

Spektar svake boje označen je kraticom, tako je prvi uzorak plave označen sa *pl 1*, drugi uzorak plave sa *pl 2* i tako dalje. Kratica *tz* označava tamnozelenu boju, kratica *sm* označava smeđu boju, kratica *sz* označava svijetlozelenu boju, a kratica *na* označava narančastu boju. Slika Perivoj dvorca Eltz prikazuje spektre koji su polazni te služe za usporedbu sa spektrima boja ostalih slika. Nakon analize spektara pojedinih boja i usporedbe s polaznim spektrima samo se neke boje slažu s polaznim uzorcima. Najviše slaganja pronađeno je kod svijetlozelenih i narančastih spektara, na 7 od 10 slika, a najmanje kod tamnozelenih i smeđih spektara. Te se iz toga može zaključiti kako je isti pigment ili njihova kombinacija pri izradi tih analiziranih boja. Na neke razlike pri analizi pigmenta utjecao je i položaj snimanja spektara analiziranih boja na slikama te nasumično odabran položaj snimanja spektra odabranih boja. Na spektar odabranih boja još utječu i način miješanja vezivnih materijala i pigmenta i različiti omjeri tog miješanja, površinska nehomogenost slike, prisutnost laka te starost slike. FORS metoda spektroskopska je metoda za analiziranje slikarskih boja i pigmenata, što je i prikazano ovim primjerom. [12]

8. ULTRALJUBIČASTO ZRAČENJE

Dio elektromagnetskog spektra čije su valne duljine od 10 do 400 nm naziva se ultraljubičasto (eng. ultraviolet radiation, UV) zračenje. Ovo zračenje predstavlja nevidljivi dio elektromagnetskog spektra, pripada grupi neionizirajućeg zračenja, a nalazi se između rentgenskog zračenja i vidljivog dijela spektra. Glavni je izvor ultraljubičastog zračenja Sunce, a može se dobiti i pomoću umjetnih izvora kao što su električni ili živin luk. Većina tvari jako apsorbira UV zračenje.

Djelovanjem UV zračenja također se mogu dobiti informacije o sastavu slikarskog materijala, pigmenta, veziva i ostaloga. Ono također može otkriti neke dodatke ili promjene koje su nastale na slici tijekom vremena, zato što različiti slojevi boje i laka različito reflektiraju svjetlost.

8.1. Ultraljubičasta fluorescencija (UVF)

Ultraljubičasta spektroskopija tip je elektromagnetske, koja se temelji na apsorpciji fotona visoke energije i reemisiji fotona niže energije u vidljivom dijelu spektra. Najčešće podrazumijeva korištenje ultraljubičastog zračenja. Dakle, upadni UV foton kada je apsorbiran, predaje energiju elektronu, koji izgubi nešto svoje energije te se taj elektron vraća u svoje osnovno stanje emitirajući foton energije vidljivog područja. Postoje dva tipa emisije: fluorescencija i fosforescencija. Fluorescencija nastupa kada se pobuđena molekula izravno vraća u osnovno stanje preko niže titrajne razine i pri tome se oslobođena energija emitira u obliku fluorescentnog svjetla. Ona prestaje odmah nakon uklanjanja izvora pobuđivanja. Fluoresciraju organske molekule koje su planarne konfiguracije ili koje imaju konjugirane dvostruke veze, nadalje endogeni fluorofori poput strukturnog proteina kolagena i egzogeni fluorofori tj. fotosensitizeri. Fosforescencija nastupa kada se apsorpcijom kvanta UV zračenja pobude molekule ili ioni. Pobuđena molekula tada prolazi kroz tripletno stanje i vraća se u osnovno energetsko stanje. Fosforescencija ne prestaje odmah po uklanjanju izvora zračenja, a to dugo vrijeme fosforescencije posljedica je spinski zabranjenoga prijelaza.

Fluorescenciju pokazuju samo određeni materijali, a ta jedinstvena karakteristika tih materijala omogućava njihovu identifikaciju. Pomoću ove metode mogu se identificirati pigmenti, lakovi i vezivni materijali, što nalazi posebnu primjenu u slikarstvu. Na fluorescentni spektar utječu strukture molekula, otopina i njena koncentracija, pH-vrijednost, temperatura pa čak i frekvencija pobuđenog zračenja. Fluorescentni pigmenti imaju visoku refleksiju u određenom dijelu spektra vidljive svjetlosti te također i apsorbiraju svjetlost. Efekt fluorescentne boje daje ta apsorbirana svjetlost koja podiže energiju emitirane svjetlosti te tako stvara dojam da se više svjetlosti emitira na pigment nego što u stvari pada na njega. Jako fluoresciraju stari slojevi boje i površinski sloj laka, a intenzitet fluorescencije mijenja se vremenom tj. starenjem slike. Žutu fluorescenciju imaju lakovi od prirodnih smola, a šelak fluorescira narančasto. Ova metoda daje pouzdane rezultate za površinski sloj laka, zato što UV zrake prodiru kroz sloj laka te se upravo zato najčešće kombinira s drugim spektrogramskim metodama. Snimanja se vrše fotografiranjem fluorescentnim fotoaparatom. Pri radu s umjetninama (slikama) najprije se one osvijetle UV svjetlom, a zatim se tek fotografiraju fluorescentnim fotoaparatom s UV filterom koji ne propušta UV zračenje. Glavna je karakteristika ove metode što različiti materijali različito fluoresciraju te je zbog toga i moguća identifikacija materijala te dobivanje valjanih rezultata. Slika 14. prikazuje Bogorodicu s djetetom iz 16. stoljeća kojom su pomoću UVF metode prikazani tragovi ranije restauracije. [9]

Slika 14. Bogorodica s djetetom, 16. stoljeće, UVF metodom prikazani su tragovi ranije restauracije. [9]

8.2. Ultraljubičasta reflektografija (UVR)

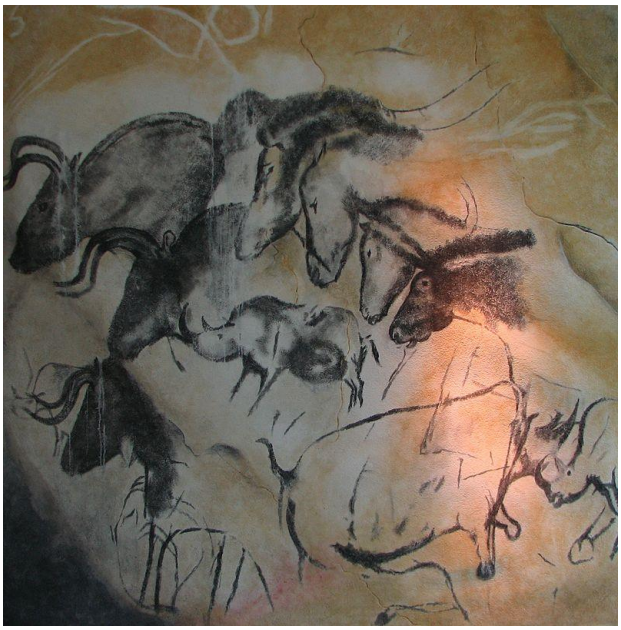
Ultraljubičasta reflektografija metoda je koja omogućuje identifikaciju pigmenta, može odrediti vrstu i koncentraciju veziva te identificirati promjene koje nastaju tijekom vremena, tj. starenjem slike, dakle UV zračenjem moguće je utvrditi promjene koje nastaju starenjem pigmenta. Različiti materijali različito reflektiraju UV svjetlo u odnosu na vidljivo ili IR svjetlo te se tako dobivaju informacije o sastavu materijala, pigmenta i ostalom. Princip rada UV reflektografije temelji se na osvjetljavanju objekta UV svjetlom. Slika se naime fotografira fotoaparatom s UV propusnim filterom, filter propušta UV zračenje, a zaustavlja vidljivu svjetlost. Rezultati se dobivaju u obliku radiograma iz kojega je moguće očitati nastale razlike. [7]

9. OSTALE INSTRUMENTALNE METODE ZA ANALIZU UMJETNIČKIH DJELA

9.1. Određivanje starosti pomoću radioaktivnog izotopa ugljika

Metoda određivanja starosti pomoću radioaktivnog izotopa ugljika radiometrijska je metoda koja se temelji na brojanju pojedinačnih raspada radioaktivnog izotopa ^{14}C. Potrebna količina ugljika nije manja od pet grama, ali ovisi o veličini i tipu brojača. Također je potrebno uzeti u obzir i to da ugljik čini oko trećinu mase organskog materijala. Svaki organski materijal sadrži malo radioaktivnog izotopa ^{14}C. Ako je neki predmet izgrađen od ovog izotopa, izotop se vremenom raspada jednoličnom brzinom. Analizom količine izotopa ^{14}C u nekom predmetu može se vrlo točno procijeniti njegova starost. Ova metoda ne može se upotrebljavati pri analizi predmeta koji su mlađi od 50 godina, ali daje pouzdane rezultate za predmete koji su stariji od 40 tisuća godina. Ova metoda rijetko se rabi za ispitivanje umjetnina, zato što je potrebno uzeti uzorak veličine poštanske marke za analizu, čime se umjetnini nanosi znatna šteta. [13]

Metoda određivanja starosti pomoću radioaktivnog izotopa ugljika često se naziva i radiokarbonska metoda te se ovom metodom uspješno datiraju uzorci kao što su drveni ugljen, drvo, kosti, platno, do starosti od oko 40 tisuća godina, a i jedna je od najčešće korištenih metoda za određivanje apsolutne starosti arheoloških artefakata biološkoga podrijetla. Ovom metodom najčešće su datirane slike u špiljama, a primjer takvih slika prikazan je na slici 15.



Slika 15. Prikaz rekonstrukcije slikarija iz špilje Chauvet – Pont d'Arc (Francuska), starije od 30 000 godina pr. Kr.

9.2. Termoluminiscencija

Luminiscencija (svjetlucanje) nastaje emisijom elektromagnetskog zračenja koje je posljedica primanja energije u nekom drugom obliku, a koje nije pobuđeno termičkim procesom niti povišenom temperaturom tvari. Vrsta luminiscencije je i termoluminiscencija.

Termoluminiscensija je metoda koja se najviše rabi za određivanje starosti lončarija i nekih drugih vrsta keramike. Kada se lončariju izloži vatri, ona gubi svoju radioaktivnost, a na tome se temelji ova tehnika. Dakle, kada se uzorak lončarije tj. keramike zagrije iznad 340 °C, on počinje sjajiti, a što jače sjaji to je uzorak stariji. Stručnjaci tako uspoređuju uzorke poznate jačine sjaja i starosti, pa njih uspoređuju s ispitivanim jačinama sjaja uzoraka.

10. ZAKJUČAK

U ovome diplomskom radu prikazan je literaturni pregled forenzičkih metoda koje se koriste za analize boja umjetničkih djela.

Forenzičkim metodama analize boja umjetničkih djela rješavaju se problemi autentičnosti i datiranja umjetničkih slika te se određuje podrijetlo slika, analiziraju se površine slika, otkrivaju podcrteži i podslojevi boja, utvrđuje se stilsko i vremensko stanje slika, rješavaju se problemi vezani za propadanje slika, a forenzičkim metodama mogu se odrediti i krivotvorena umjetnička djela.

Za što bolje rezultate potrebno je kombinirati određene forenzičke metode kako bi se dobio što bolji uvid u određena pitanja o umjetničkome djelu.

Po saznanjima Hrvatskog restauratorskog zavoda u Zagrebu, u prirodoslovnom laboratoriju za analizu pigmenta koriste optičku mikroskopiju, SEM-EDS i XRF, dok za analizu veziva koriste FTIR spektroskopiju i tankoslojnu kromatografiju. Prema njihovim navodima najkorisnija metoda je prijenosni XRF iz razloga što se ne uzima uzorak s umjetnine pa ju se tako ne oštećuje te za analizu nije potrebna nikakva priprema uzorka, a i sama analiza veoma je brza.

METODIČKI DIO

11. METODIČKA OBRADA NASTAVNE JEDINICE " NEKE METODE RAZDVAJANJA SMJESA "

11.1. Priprema za nastavni sat

PREDMET: KEMIJA

PREDMETNI PROFESOR: Martina Vukomanović

RAZRED: prvi razred gimnazije

NASTAVNA CJELINA: TVARI

NASTAVNA JEDINICA: PODJELA TVARI – Neke metode razdvajanja smjesa (KROMATGRAFIJA)

KLJUČNI POJMOVI: kromatografija, nepokretna faza, pokretna faza, kromatogram

TIP SATA: obrada novoga sadržaja (prvi sat) i primjena stečenoga znanja izvođenjem pokusa (drugi sat)

OBLIK RADA: frontalni, individualni, grupni rad, razgovor

NASTAVNE METODE: predavanje, razgovor i izvođenje pokusa

NASTAVNA SREDSTVA: prezentacija, udžbenik, radni listići, laboratorijski pribor i kemikalije

NASTAVNA POMAGALA: ploča i kreda, računalo s projektorom, kemijski pribor i kemikalije

POTREBNO PREDZNANJE: tvari, homogene smjese, heterogene smjese, čiste tvari, spojevi, elementarne tvari, razdvajanje fizikalnim postupcima, razdvajanje kemijskim postupcima

KORELACIJA S DRUGIM PREDMETIMA: fizika, likovna umjetnost

LITERATURA: Aleksandra Habuš, Vera Tomašić, Snježana Liber; OPĆA KEMIJA 1 udžbenik za prvi razred gimnazije; Profil, Zagreb

ZADAĆE NASTAVNOGA SATA

a) Materijalni zadatci

Učenici će:

- spoznati koncepte metoda razdvajanja smjesa
- moći nabrojati metode za razdvajanje smjesa
- opisati tijek kromatografije, znati opisati razliku između pokretne i nepokretne faze
- opisati kromatogram

b) Funkcionalni zadatak

- Učenici će sami izvoditi pokuse u grupnom radu

c) Odgojni zadatci

Učenici će:

- razvijati komunikaciju grupnim radom
- stjecati osnovna znanja o općoj kemiji
- učiti se služiti laboratorijskim priborom i kemikalijama

ISHODI UČENJA

- Navesti metode razdvajanja smjese
- Objasniti pojam kromatografija
- Objasniti pojmove stacionarna i mobilna faza

11.2. Artikulacija nastavnog sata

- Kratki tablični prikaz strukture nastavnog sata s iskazanim dominantnim aktivnostima i sociološkim oblicima rada te predviđenim trajanjem za svaki strukturni element sata.

ETAPE *Vrijeme*	**SADRŽAJ**	**OBLICI I METODE**	**SREDSTVA I POMAGALA**
UVOD Prvi sat 5 min	Pripremiti radno mjesto i uspostaviti kontakt s učenicima. Provesti učenike kroz nastavnu temu, objasniti smisao nastavne teme i cilj. Ponoviti i analizirati učenička ranija iskustva s nastavnom temom.	Metoda razgovora Frontalni oblik rada	Kreda i ploča
GLAVNI DIO 35 min	Ponoviti ranije naučene metode razdvajanja smjesa (isparavanje, filtracija, destilacija, sublimacija). Objasniti učenicima što je to kromatografija. Navesti što sve čini jedan kromatografski sustav. Objasniti učenicima što je to nepokretna faza i koje to tipove kromatografije razlikujemo. Objasniti pokretnu fazu kromatografije. Upoznati i objasniti učenicima što je to kromatogram. Upoznati učenike s plinskom kromatografijom.	Frontalni oblik rada Individualni oblik rada Metoda razgovora Metoda rada na tekstu	Kreda i ploča PowerPoint prezentacija
ZAVRŠNI DIO 5 min	Povezati naučeno s primjerima iz prakse i svakodnevnog života.	Metoda razgovora	Kreda i ploča
UVOD Drugi sat 5 min	Podjela učenika u 4 grupe. Podjela pribora, kemikalija i svih ostalih materijala potrebnih za rad.	Metoda razgovora Frontalni oblik rada	
GLAVNI DIO	GRUPNI RAD *POKUS:* <u>Kromatografija na stupcu</u>	Metoda razgovora Postavljanje pitanja kao metoda razgovora	Laboratorijski pribor i kemikalije

30 min	*PRIBOR I KEMIKALIJE:* - uska čaša od 100 mL, uska čaša od 150 mL, epruvete, školska kreda - otopine (w= 1%) sljedećih soli: olovova (II) nitrata, kadmijeva nitrata, natrijeva sulfida; otapalo je smjesa od 27 mL etanola (w= 96%) i 3 mL klorovodične kiseline (1:1)	Grupni oblik krada Individualni oblik rada – izvođenje pokusa	
ZAVRŠNI DIO 10 min	Primijeniti naučene sadržaje u rješavanju radnog listića. Iznošenje rezultata i zajedničko komentiranje.	Metoda razgovora Frontalni oblik rada Individualni oblik rada Metoda izlaganja – učenika	Radni listić Kreda i ploča

- **MATERIJALI ZA PRIPREMU UČITELJA:**

1. Aleksandra Habuš, Vera Tomašić, Snježanja Liber; OPĆA KEMIJA 1 udžbenik kemije za drugi razred gimnazije, PROFIL, Zagreb

2. Dubravka Turčinović, Ivan Halasz; OPĆA KEMIJA 1 udžbenik kemije u prvom razredu gimnazije, Školska knjiga, Zagreb

3. Internet

- **LITERATURA ZA UČENIKE:**

Prema Katalogu obveznih udžbenika i pripadajućih dopunskih nastavnih sredstava Ministarstva znanosti, obrazovanja i sporta.

11.3. Plan ploče

Kromatografija

- Postupak razdvajanja čistih tvari iz homogenih tekućih ili plinovitih smjesa
- Zasniva se na različitoj brzini putovanja iona ili molekula

NEPOKRETNA FAZA = čvrsti nosač velike površine

POKRETNA FAZA = otapalo ili smjesa otapala

KROMATOGRAM

- Položaj zona određen je R_f – vrijednošću (faktor zaostajanja)

POKUS: Kromatografija na stupcu

11.4. Radni listić

Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Radni listić – KROMATOGRAFIJA

Pripremila: **Martina Vukomanović**

POKUS:

Kromatografija na stupcu

PRIBOR: uska čaša od 100 mL, uska čaša od 150 mL, epruvete, školska kreda

KEMIKALIJE: otopine (w= 1%) sljedećih soli: olovnog (II) nitrata, kadmijevog nitrata, natrijevog sulfida; otapalo je smjesa od 27 mL etanola (w= 96%) i 3 mL klorovodične kiseline (1:1)

POSTUPAK: U čašu od 100 ml uliti 3 mL otapala. Na školskoj kredi označiti startnu liniju 1 cm od ruba i na nju se kapilarom nanese 1 – 2 kapi otopine $Pb(NO_3)_2$ i $Cd(NO_3)_2$ i osuši. Kreda se postavi uspravno u čašu s otapalom pazeći da su naneseni uzorci iznad otapala. Čaša se poklopi drugom čašom pazeći da se kreda ne sruši. Nakon što se otapalo podigne gotovo do vrha krede, kreda se izvadi i prelije otopinom natrijeva sulfata.

Kako bi se ustanovilo koji od obojenih spojeva pripadaju olovnom, a koji kadmijevom ionu, valja učiniti sljedeće pokuse u epruvetama:

a) U jednu epruvetu uliti malo otopine olovnog (II) nitrata i nekoliko kapi otopine natrijevog sulfida (PbS crni talog).
b) U drugu epruvetu uliti malo otopine kadmijevog nitrata i nekoliko kapi natrijevog sulfida (CdS žuti talog).

OPAŽANJA:

ZAKLJUČAK:

1.Što je kromatografija?

_____

_____.

2. _____ je najčešće neki čvrsti nosač velike površine.

3. Što je u kromatografiji pokretna faza?

_____

_____.

4. Koje vrste kromatografija razlikujemo?

_____

_____

_____.

Radni listić – RJEŠENJA

Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Radni listić – KROMATOGRAFIJA

Pripremila: **Martina Vukomanović**

POKUS:

Kromatografija na stupcu

PRIBOR: uska čaša od 100 mL, uska čaša od 150 mL, epruvete, školska kreda

KEMIKALIJE: otopine (w= 1%) sljedećih soli: olovnog (II) nitrata, kadmijevog nitrata, natrijevog sulfida; otapalo je smjesa od 27 mL etanola (w= 96%) i 3 mL klorovodične kiseline (1:1)

POSTUPAK: U čašu od 100 ml uliti 3 mL otapala. Na školskoj kredi označiti startnu liniju 1 cm od ruba i na nju se kapilarom nanese 1 – 2 kapi otopine $Pb(NO_3)_2$ i $Cd(NO_3)_2$ i osuši. Kreda se postavi uspravno u čašu s otapalom pazeći da su naneseni uzorci iznad otapala. Čaša se poklopi drugom čašom pazeći da se kreda ne sruši. Nakon što se otapalo podigne gotovo do vrha krede, kreda se izvadi i prelije otopinom natrijeva sulfata.

Kako bi se ustanovilo koji od obojenih spojeva pripadaju olovnom, a koji kadmijevom ionu, valja učiniti sljedeće pokuse u epruvetama:

a) U jednu epruvetu uliti malo otopine olovnog (II) nitrata i nekoliko kapi otopine natrijevog sulfida (PbS crni talog).
b) U drugu epruvetu uliti malo otopine kadmijevog nitrata i nekoliko kapi natrijevog sulfida (CdS žuti talog).

OPAŽANJA:

Pokusi u epruvetama:

a) Nastaje talog crne boje.
b) Nastaje talog žute.

Na kredi se razvijaju obojeni slojevi crne i žute boje.

ZAKLJUČAK:

Pokusi u epruvetama:

c) $Pb(NO_3)_2$ (aq) + Na_2S (aq) → 2 $NaNO_3$ (aq) + PbS (s) (crni talog)
d) $Cd(NO_3)_2$ (aq) + Na_2S (aq) → 2 $NaNO_3$ (aq) + CdS (s) (žuti talog)

Na kredi se razvijaju obojeni slojevi crne i žute boje, crna boja pripada olovovim ionima, a žuta boja pripada kadmijevim ionima.

1.Što je kromatografija?

Kromatografija je postupak razdvajanja čistih tvari iz homogenih tekućina ili plinovitih smjesa.

2. Nepokretna faza **je najčešće neki čvrsti nosač velike površine.**

3. Što je u kromatografiji pokretna faza?

Pokretna faza je neko otapalo ili češće smjesa otapala.

4. Koje vrste kromatografija razlikujemo?

Razlikujemo kromatografiju na stupcu u kojoj je nosač najčešće stupac kalcijeva karbonata, kromatografiju na papiru u kojoj je nosač specijalna vrsta filtriranog papira, kromatografiju na tankom sloju u kojoj je nosač tanki sloj silika- gela nanesen na staklenu ploču i plinsku kromatografiju.

11.5. ZAKLJUČAK

Metodički dio ovoga diplomskoga rada obrađuje nastavnu jedinicu "Neke metode razdvajanja smjesa – KROMATOGRAFIJA". Nastavni sat predviđen je za blok sat (90 minuta). Ovom nastavnom jedinicom učenike se želi upoznati s kromatografijom kao metodom za izdvajanje čistih tvari iz homogenih tekućina ili plinovitih smjesa. Metodički dio ovog rada sadrži pripremu za nastavni sat, artikulaciju nastavnog sata, materijale za pripremu učitelja, literaturu za učenike, plan ploče, pokus, radni listić i rješenja za radni listić. Rješavanjem radnog listića te samostalnim izvođenjem pokusa učenici će razvijati sposobnost zapažanja te razvijati vlastito kritičko razmišljanje.

12. LITERATURA:

1. https://www.scribd.com/document/22149681/Pigmenti-u-slikarstvu-Pigments-in-the-painting (25.05.2017.)

2. M. Đokić, Kvalitativna analiza pigmenata i veziva u slikarskim bojama, Diplomski rad, Niš, 2014.

3. http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=49143 (23.05.2017.)

4. https://tkojetko.irb.hr/documents/16691_2078.pdf (23.05.2017.)

5. https://slikarskatehnologija.wordpress.com/2014/04/12/platno/ (25.05.2017.)

6.http://glossary.periodni.com/rjecnik.php?hr=elektromagnetski+spektar (03.06.2017.2017.)

7. V. Desnica, Instrumentalna analiza, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2012.

8. http://www.h-r-z.hr/index.php/strune-slube/prirodoslovni-laboratorij (05.06.2017.)

9. Lj. Mašković, R. Samardžić, Neki forenzički metodi analize slikarskih boja, Journal of Criminalistic and Law, Kriminalističko – policijska akademija, Beograd, 0354-8872, 2014.

10. M. Cindrić, Ramanova spektroskopija u zaštiti od krivotvorenja, Diplomski rad, Zagreb, 2016.

11. W. Kiefer, Journal of Raman Spectroscopy, 35 (2004), 628 – 632

12. A. Matanić, Analiza pigmenata na umjetničkim slikama UV – VIS FORS metodom, Diplomski rad, Osijek 2014.

13.http://www.irb.hr/Istrazivanja/Zavodi/Zavod-za-eksperimentalnu-fiziku/Laboratorij-za-mjerenje-niskih-radioaktivnosti/Odredivanje-starosti-metodom-14C (20.05.2017.)

14.http://stari.mup.hr/UserDocsImages/muzej/izlozbe/2016/lj-l-s/uvodni-i-zavrsni-panoi/uvodni-zavrsni-panoi.pdf (20.05.2017.)

13. ŽIVOTOPIS

Rođena sam 22.2.1993. godine u Našicama. Pohađala sam Osnovnu školu Hinka Juhna u Podgoraču. 2007./2008. godine upisujem Srednju školu Isidora Kršnjavoga u Našicama, koju završavam 2010./2011. godine.

Zatim upisujem Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, preddiplomski studij. Akademski naziv prvostupnika kemije stječem 2015. godine sa završnim radom iz kolegija Organska kemija koji je na temu "Prirodni polimeri", pod vodstvom mentorice doc.dr.sc. Dajana Gašo – Sokač.

2015./2016. godine upisujem diplomski studij kemije na Sveučilištu Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju.