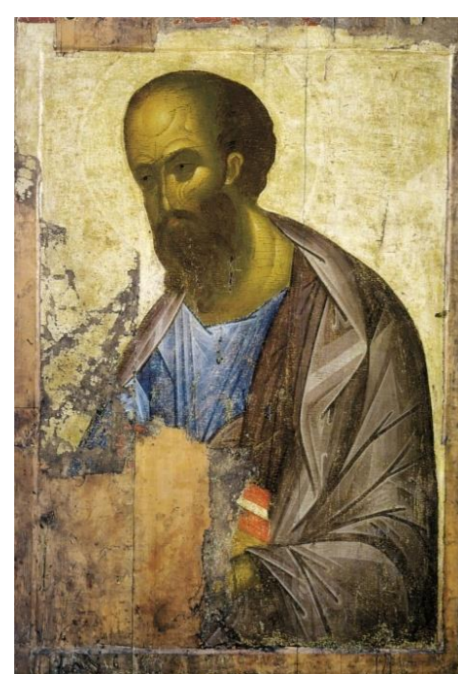




# SKŁAD CHEMICZNY FARB TEMPEROWYCH BADANIE METODĄ XRF

## Farby temperowe

**Tempery** to nazwa ogólna na grupę farb wykonanych przez połączenie pigmentu z organicznym spoiwem, rozcieńczalnych w wodzie. Są one znane i szeroko wykorzystywane już od starożytności, zarówno w malarstwie sztalugowym, jak i ikonopisarstwie oraz iluminatorstwie.



Rys. 1 – Andrej Rublow „Święty Paweł”.  
Tempera na desce. [4]

**Znając skład chemiczny** pigmentu wykorzystanego na obrazie, można spróbować określić między innymi:

- **Przybliżone miejsce**, a nawet warsztat, w którym powstało dzieło – niektóre pigmenty były wykorzystywane w wąskich gronach,
- **Przybliżony czas powstania dzieła** – na przykład do XIX w. wykorzystywano tylko biel ołowiową; później pojawiła się biel cynkowa, zaś tytanowa to wynalazek początku XX w.,
- **Zamożność fundatora** – niektóre pigmenty były bardzo drogie, więc zastępowano je tańszymi, wizualnie bardzo podobnymi.

## Cel badawczy



Rys. 2 – czysty pigment. [6]



Rys. 3 – gotowa tempera. [7]

W przypadku tego doświadczenia nie dysponowano próbkami farb pochodzących z obrazów. Zdecydowano się zatem przeprowadzić analizę składu chemicznego gotowych farb temperowych oraz pigmentów w formie proszkowej.

Otrzymane wyniki zdecydowano się przeanalizować m.in. pod kątem odpowiedzi na pytania:

- Czy spektroskopia rentgenowska jest odpowiednią metodą do badania tego typu preparatów?
- Czy istnieje jakaś cecha w składzie chemicznym, która pozwala na odróżnienie gotowych farb temperowych od czystych pigmentów?
- Czy nazwy farb sugerujących ich skład chemiczny (np. biel tytanowa), odpowiadają stanowi rzeczywistemu?

Do zbadania jakościowego składu chemicznego substancji wykorzystano nieinwazyjną metodę XRF.

## Opis doświadczenia

Doświadczenie zostało wykonane na spektrometrze rentgenowskim z dyspersją energii MiniPal4 (Panalytical) wyposażonym w lampę rentgenowską z anodą rodową.

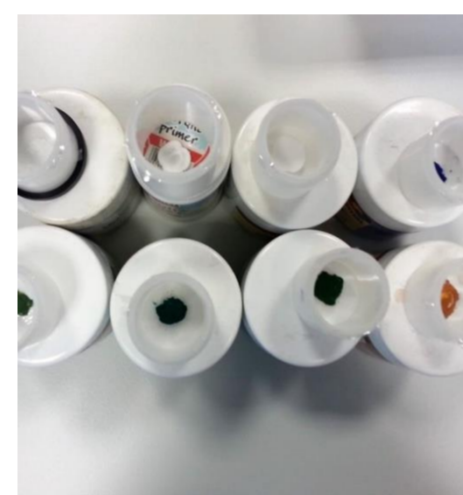
Przebadano dwa rodzaje próbek: **gotowe farby temperowe** firmy Astra (w barwach: zieleń ciemna, biel tytanowa, żółcień oraz ultramaryna) oraz **pigmenty w formie proszkowej** (w barwach: zieleń chromowa, zieleń szmaragdowa, zieleń veronesa, biel tytanowa, biel cynkowa, ugię oraz ultramaryna). Pigmenty sypkie najpierw rozrobiono z niewielką ilością wody (Rysunek 5a,b). Następnie wszystkie farby umieszczono na folii spożywczej w przygotowanych wcześniej pojemnikach (Rysunek 6). Tak przygotowane próbki umieszczono w spektrometrze (Rysunek 7).



Rys. 5a – przygotowanie sypkich pigmentów.



Rys. 5b – rozrobienie sypkich pigmentów z wodą. Umieszczenie wszystkich substancji w pojemnikach.



Rys. 6 – przygotowane próbki.

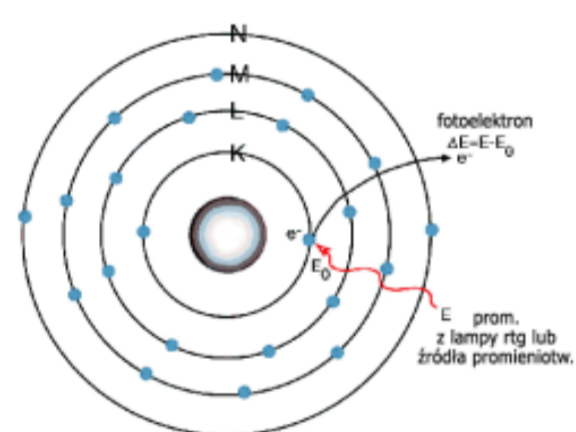


Rys. 7 – próbki umieszczone w spektrometrze.

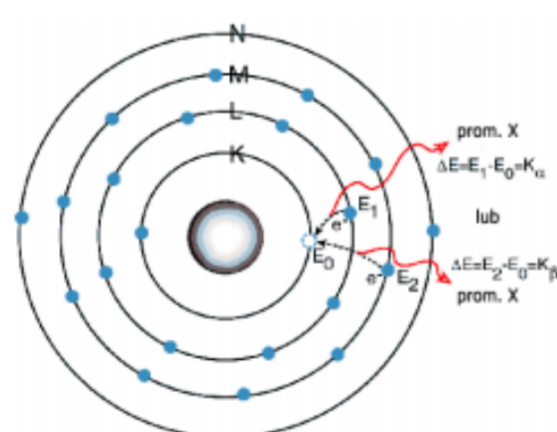
Każdy pomiar był prowadzony w powietrzu przez 720 sekund, przy napięciu lampy rentgenowskiej równym 14 kV i natężeniu prądu dobieranym automatycznie.

## Metoda badawcza - XRF

Gdy promieniowanie rentgenowskie pada na próbkę, może dojść do wybicia elektronów znajdujących się na wewnętrznych powłokach elektronowych (Rys. 4a). Powstała luka zostaje zapełniona przez elektron z wyższej powłoki i wówczas dochodzi do emisji fotonu o określonej energii, który może zostać zaobserwowany doświadczalnie jako linia widma fluorescencyjnego (Rys. 4b).



Rys. 4a – foton promieniowania rentgenowskiego pada na próbkę i wybija elektron z wewnętrznej powłoki. [2]



Rys. 4b – elektron z wyższej powłoki zapełnia powstałą dziurę, w wyniku czego dochodzi do emisji fotonu. [2]

Otrzymane w ten sposób linie widmowe są charakterystyczne dla poszczególnych pierwiastków. W tym doświadczeniu dokonano ich dopasowania za pomocą metod numerycznych, porównując otrzymane eksperymentalnie wartości energii z tablicami spektralnymi [6].

W obrazie widmowym próbki mogą pojawić się [2]:

linie emisyjne  
K, L, M, ...

maksima promieniowania  
rayleighowskiego\*

piki ucieczki

linie comptonowskie

promieniowanie hamowania

piki sumy

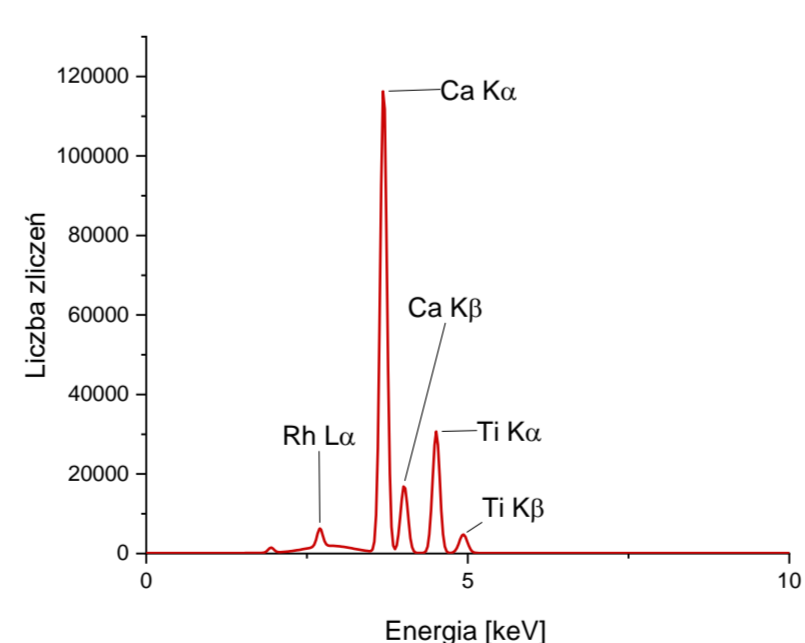
\*maksima promieniowania lampy rozproszonego elastycznie

## Wyniki

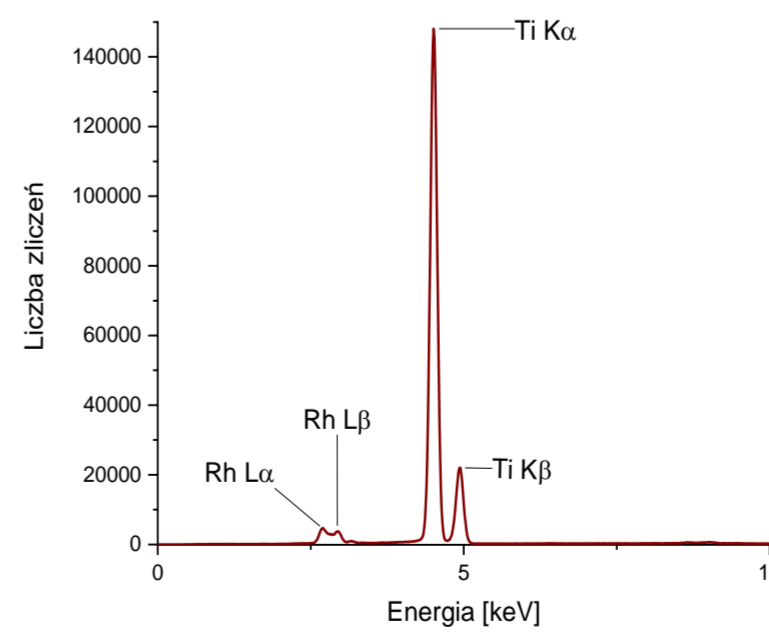
W tabeli 1 przedstawiono otrzymane wyniki.

	Powinność	Biel tytanowa (F)	Biel tytanowa (P)	Biel cynkowa (P)	Zieleń ciemna (F)	Zieleń chromowa (F)	Zieleń szmaragdowa (P)	Zieleń veronesa (P)	Ultramaryna (F)	Ultramaryna (P)	Żółcień (F)	Ugię (P)
Na												
Al												
Si												
S												
Cl												
K												
Ca												
Ti												
Ba												
Mn												
Fe												
Zn												
Cr												

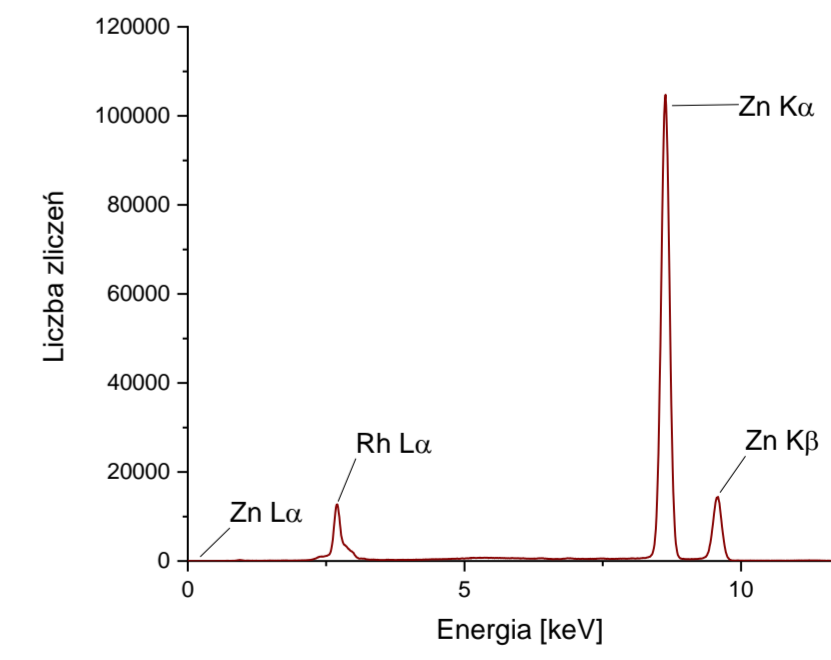
Tab. 1 – skład chemiczny badanych substancji. F – gotowa farba temperowa, P – czysty pigment. Częściowe zaciemnienie poszczególnych komórek odpowiada stosunkowi natężeń poszczególnych linii w stosunku do natężenia najsilniejszej linii danego pierwiastka obecnej w widmie XRF. Nie uwzględniono linii rodu – ponieważ pochodzą one z materiału anody, oraz linii argonu, pochodzących z powietrza.



Rys. 8a – widmo bieli akwarelowej gotowej farby.



Rys. 8b – widmo bieli tytanowej pigmentu.



Rys. 8c – widmo bieli cynkowej pigmentu.

Okazuje się, że:

- w widmie każdej farby temperowej znajdują się silne linie wapnia,
- nazwy farb odpowiadają ich składowi chemicznemu – w bieli tytanowej dominuje tytan (rys. 8b), w bieli cynkowej – cynk (rys. 8c), a w zieleni chromowej – chrom,
- widmo farb gotowych zawiera dużo pomniejszych linii różnych pierwiastków, w porównaniu do ich odpowiedników w czystych pigmentach,
- po porównaniu zieleni ciemnej w postaci gotowej farby wraz z żółcień oraz ultramaryną, widać że do jej otrzymania nie wykorzystano nowej substancji, a jedynie zmieszano istniejące już farby,
- skład chemiczny bieli jest znacznie prostszy niż odcieni zieleni oraz niebieskości,
- w widmie ugię dominuje żelazo, ale pojawia się także krzem oraz wapń – jest to typowy pigment otrzymywany z czystej, sproszkowanej skały.

## Podsumowanie

Metoda XRF okazała się być odpowiednią do badania składu chemicznego farb. Stwierdzono zgodność długości fal odpowiadających odczytanym energiom z wartościami tablicowymi dla poszczególnych pierwiastków z dokładnością  $\pm 1,5$  nm [6].

Okazało się, że gotowe farby nie są przygotowywane z czystych pigmentów i mają inny skład chemiczny – są domieszkowane wapniem. W ich widmie pojawia się dużo różnych pomniejszych linii widmowych, wobec czego część barw powstaje zapewne przez wymieszanie już istniejących substancji.

## Literatura

1. Instrukcja do ćwiczenia Z22 ([www.2pf.if.uj.edu.pl](http://www.2pf.if.uj.edu.pl)), dostęp: 28.12.2018.
2. <http://kinecat.pl/wp-content/uploads/2012/12/9.pdf>, dostęp: 28.12.2018.
3. <http://ikonnik.jezuici.pl/pigmenty.htm#5>, dostęp: 28.12.2018.
4. [https://pl.wikipedia.org/wiki/Malarstwo\\_temperowe](https://pl.wikipedia.org/wiki/Malarstwo_temperowe), dostęp: 28.12.2018.
5. D. Halliday, R. Resnick, J. Walker, *Podstawy fizyki*, PWN, Warszawa, 1996, tom 5, s. 82-89
6. A. Zaider, *Tables of spectral lines*, Springer, 1970.
7. <https://plastyczne-lublin.pl/>, dostęp: 28.12.2018.
8. <https://www.astrapolska.pl/>, dostęp: 28.12.2018.