Destruktivne i nedestruktivne metode u analizi nakita od stakla iz arheoloških nalazišta

Jorgić, Sena

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:588401

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Sena Jorgić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Sena Jorgić

DESTRUKTIVNE I NEDESTRUKTIVNE METODE U ANALIZI NAKITA OD STAKLA IZ ARHEOLOŠKIH NALAZIŠTA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Izv. prof. dr. sc. Danijela Ašperger

Članovi ispitnog povjerenstva:

1. izv. prof. dr. sc. Danijela Ašperger
2. prof. dr. sc. Hrvoje Ivanković
3. dr. sc. Stjepko Fazinić

Zagreb, rujan 2015.

Ovaj rad izrađen je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu, na Zavodu za analitičku kemiju, u Centralnom kemijsko-tehnološkom laboratoriju podružnice HEP d.d. te na Institutu Ruđer Bošković, na Zavodu za eksperimentalnu fiziku u Laboratoriju za interakcije snopova.

Zahvaljujem mentorici izv. prof. dr. sc. Danijeli Ašperger što mi je omogućila izradu ovog rada svojim mentorstvom i stručnim vodstvom te pomogla vlastitim iskustvom i znanjem.

Posebno se želim zahvaliti dr. sc. Stjepku Faziniću i dr. sc. Mariji Trkmić koji su mi unatoč svojim obavezama, pomogli u analizi uzoraka perli i podijelili dio svog znanja. Ujedno hvala dr. sc. Antoniji Bešlić koja mi je uvelike pomogla u izradi eksperimentalnog dijela svojim iskustvom rada na spektrometru.

Veliko hvala dipl. arheolog. Aniti Rapan Papeši što je imala povjerenja u moje laboratorijske sposobnosti te na pomoći prilikom pronalaska literature.

Na kraju, želim se zahvaliti svojim roditeljima i sestri koji su mi omogućili ovaj studij i bili velika podrška te dečku koji me je ohrabrivao i poticao na napredak.

SAŽETAK

Destruktivne i nedestruktivne metode u analizi nakita od stakla iz arheoloških nalazišta

Na groblju u Nuštru, 2011. godine, u grobnicama su pronađene staklene perle koje su bile dio nakita vrata, odnosno ogrlica. Groblje datira u razdoblje ranog srednjeg vijeka, VII. i IX. stoljeće, a perle pripadaju avarskoj vrsti nakita. Zbog značajne uloge nakita kroz povijest, posebice perli, provedena je njihova analiza dvjema metodama: 9 uzoraka analizirano je ICP-AES kojoj je prethodilo taljenje uzoraka potpomognuto mikrovalovima, a ostalih 11 uzoraka nedestruktivnom PIXE metodom. Obje metode pokazale su se veoma preciznima i pogodnima za određivanje elemenata u tragovima. Dobiveni rezultati međusobno su uspoređivani, a može se uočiti kako su najzastupljeniji elementi u svih 20 uzoraka natrij, magnezij, aluminij, kalij, kalcij, mangan, željezo, bakar i olovo. Međutim, koncentracije dobivene destruktivnom metodom analize veće su od onih dobivenih nedestruktivnom metodom analize. Obzirom na velik broj elemenata koji čine sastav perli zaključeno je kako su perle rađene od staklene paste, odnosno od različitih smrvljenih vrsta stakla, oblikovanih i povezanih gumi arabikom i vodom.

Ključne riječi: staklo, perle, optička emisijska spektrometrija induktivno spregnute plazme, česticama inducirano rendgensko zračenje

ABSTRACT

Destructive and non-destructive methods in the analysis of glass jewelry from the archaeological sites

At the cemetery in Nuštar, on the year 2011, in the tombs were found glass beads that were part of the neck jewelry or collar. The cemetery dates back to the period of the early Middle Ages, the 8th and 9th centuries, and beads belong at the avarian type of jewelry. Because of the significant role of the jewelry throughout the history, especially beads, their analysis was conducted by two methods: 9 samples were analyzed by ICP-AES after destructive sample preparation, and the other 11 samples by non-destructive PIXE method. Both methods have proven to be very accurate and suitable for determination of the trace elements. The obtained results are compared with each other, and it can be seen that the most common elements in all of the 20 samples are sodium, magnesium, aluminum, potassium, calcium, manganese, iron, copper and lead, although the concentrations obtained by the destructive method of analysis are higher than those obtained with non-destructive method of analysis. Regarding to the large number of elements that make up the composition of beads it can be concluded that the beads are made of glass paste, different types of crushed glass, shaped and linked by the mixture of gum arabic and water.

Key words: glass, beads, inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, particle induced X-ray emission

SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. OPĆI DIO 3
2.1. Staklo 4
2.1.1. Povijest stakla 4
2.1.2. Vrste stakla 5
2.1.3. Arheološko staklo - perle 7
2.2. Analitička kemija u arheologiji 8
2.2.1. Uzorkovanje 9
2.2.2. Metode pripreme uzoraka za analizu 10
2.2.2.1. Mikrovalna digestija 11
2.3. Atomska spektrometrija temeljena na ultraljubičastom i vidljivom zračenju 12
2.3.1. Atomske emisijske metode s atomizacijom u plazmi 12
2.3.1.1. Optička emisijska atomska spektrometrija s pobudom u plazmi (ICP-OES) 14
2.4. Spektroskopija ionskim spojevima 15
2.4.1. PIXE 15
2.4.1.1. Princip rada akceleratorskog sustava 16
3. EKSPERIMENTALNI DIO 19
3.1. Kemikalije 20
3.2. Pregled uzoraka 20
3.2.1. Odvage uzoraka za destruktivnu metodu analize 26
3.3. Instrumenti 27
3.4. Priprema uzoraka za digestiju 30
3.4.1. Digestija staklenih perli 31
3.4.2. ICP-OES analiza elemenata u tragovima 32
3.5. Spektroskopija PIXE staklenih perli 33
4. REZULTATI I RASPRAVA 34
4.1. Rezultati ICP-OES analize 35
4.2. Prikaz spektara dobivenih PIXE metodom 40
4.3. Rezultati spektroskopije PIXE 42
5. ZAKLJUČCI 49
6. LITERATURA 51
POPIS SLIKA 56
POPIS TABLICA 57
7. ŽIVOTOPIS 58

1. UVOD

Analitička obrada arheoloških predmeta je vrlo važan segment istraživačkog rada u arheologiji. Nakon samog iskopavanja ili prikupljanja artefakata i materijala potrebno je uzorke pravilno proučiti i analizirati, u svrhu dobivanja što više podataka. U najosnovnijem obliku, pronađeni predmeti su očišćeni, katalogizirani i uspoređeni s objavljenim zbirkama, kako bi se klasificirali tipološki i identificirali sa sličnim predmetima. Međutim, sve većom primjenom raznih analitičkih tehnika u arheologiji, predmeti se mogu datirati u pripadajuće stoljeće određivanjem njihova sadržaja. Rezultati analize daju informacije o podrijetlu i starosti predmeta, iz čega se može zaključiti o načinu i napretku ljudskog djelovanja i života u određenom kronološkom, kulturnom i povijesnom razdoblju. Većinom se analiziraju keramički, ali i metalni, stakleni i kameni materijali. Obrada se vrši po propisanim obrascima koji se u najvećoj mjeri koriste u muzejskom radu, ali i po obrascima i modelima koji zahtjevaju posebnu vrstu prikupljanja podataka.

2011. godine na južnoj periferiji sela Nuštar, otkriveno je kasno avarodobno groblje, na kojem su nakon ishođenja potrebnih dozvola napravljeni probni rovovi te je proveden arheološki nadzor. Na otkrivenom prostoru istražen je samo dio groblja, odnosno 10 pravilnih ukopnih redova, unutar gabaritnih iskopa. Ukupno je imenovan 201 grob, a istraženo je njih 196. Prikupljeno je više od 1500 nalaza, uglavnom dijelova odjeće, nakita i oruđa. S obzirom da arheološki nakit i perle imaju veliki povijesni značaj i tradicionalno su povezane s moći i ugledom u društvu, veliki se doprinos pridaje njihovoj analizi. Prikupljeno je ukupno 20 uzoraka staklenih perli različitih oblika i boja. Sve otkrivene perle potječu iz zatvorenih grobnih cjelina, a prema mjestu nalaza i ranijim arheološkim interpretacijama sastavni su dio nakita vrata, odnosno ogrlica. Avarodobno groblje u Nuštru na kojem su pronađene staklene perle datira najvećim dijelom iz VII. st., a dio grobova i u početak IX. st, što odgovara razdoblju ranog srednjeg vijeka, a osim avarskih, odgovaraju mu i slavenski, te moravski i bizantski nakit.

2. OPĆI DIO

2.1. Staklo

Staklo je amorfna tvar koja se dobiva taljenjem sirovina i brzim hlađenjem taline do velike viskoznosti, odnosno do očvršćivanja u uvjetima u kojima ne nastaje kristalizacija već se zadržava zatečna struktura tekućine. Zbog toga je staklo termički nestabilno. Najčešće sirovine jesu kvarcni pijesak (SiO_2, silicijev dioksid), soda (Na_2CO_3, natrijev karbonat) i vapnenac ($CaCO_3$, kalcijev karbonat). Čisti silicijev dioksid ima talište na 1700 ˚C, pa se dodavanjem sode talište snižava na 1000 ˚C, no time staklo postaje topljivo u vodi. Nastanak vodenog stakla spriječava se dodatkom vapnenca koji otpuštanjem ugljikovog dioksida prelazi u kalicijev oksid [1].

U kemijskom pogledu, staklo je smjesa silikata te alkalijskih i zemnoalkalijskih oksida. Kako je pijesak većinom sastavljen od slicijeva dioksida, njegovim se zagrijavanjem na visokim temperaturama dobiva staklo. Kada se rastaljeni pijesak hladi, ne poprima početnu već nepravilnu mrežastu strukturu djelomično spojenih SiO_4^{4-} tetraedra. Prilikom hlađenja atomi se ne raspoređuju ravnomjerno, pa raspored tetraedra nije simetričan, periodičan i pravilan kao u tvari s kristalnom strukturom, nego je potpuno slučajan i nepravilan. Tetraedri su međusobno povezani preko kisikovih mostova, pa tako čine trodimenzijsku strukturu [2].

Primjena silikatnih stakla proizlazi iz njihove optičke transparentnosti zbog čega se mogu primjenjivati kao prozorska stakla. Staklo propušta, reflektira i lomi svjetlost, a ove se kvalitete mogu povećati rezanjem i poliranjem u svrhu dobivanja optičkih leća, prizmi, finih stakala i optičkih vlakana. Dodatkom metalnih soli, staklo može biti obojano ili oslikano. Iako krhko, silikatno staklo je iznimno izdržljivo i kemijski inertno, otporno je na djelovanje vode, kiselina (izuzev fluorovodične), soli, alkohola i drugih organskih otapala. Lako se formira i oblikuje, pa je svoju primjenu pronašlo u proizvodnji zdjela, vaza, boca, staklenki, čaša za piće itd. U krutom obliku primjenjivano je za pritiskivače, klikere i perle.

2.1.1. Povijest stakla

Povijesni zapisi ukazuju da su ostakljeni predmeti proizvedeni već 4000 godina prije Krista, dok su u potpunosti stakleni predmeti bili proizvedeni već sredinom trećeg tisućljeća prije Krista [3], ali nema postojećih arheoloških ili povijesnih izvora koji mogu pružiti točan datum početka. Prvi pisani zapis o staklenim predmetima datira u rimsko doba, što je gotovo 3000 godina nakon najranijeg arheološkog stakla.

Metodu proizvodnje stakla otkrili su trgovci Starog Egipta prilikom pečenja lončarskih predmeta, taljenja bronce i proizvodnje keramike. S obzirom da su koristili istu sirovinu potrebnu i za dobivanje stakla primijenili su ostakljivanje pri visokim temperaturama u peći [4]. Za proizvodnju staklenih predmeta koristili su tehnike nanošenja stakla oko pješčane jezgre, lijevanja u kalupe [5] i prešanje staklene sirovine čime se proizvodio nakit ili ukrasi na zgradama. Zbog mukotrpnog procesa dobivanja staklenih predmeta, dostupni su bili samo najbogatijima. Izum lule za puhanje stakla dva stoljeća prije Krista omogućio je tehnološki napredak, jeftiniju i masovniju proizvodnju. Lula je bila duga željezna šipka kojoj se jedan kraj zagrijavao do žarenja i potom umakao u žitku staklenu masu u staklarskoj peći. Slobodnih puhanjem stakla dobivali su se proizvodi različitih i unikatnih oblika, dok je puhanje u kalup omogućilo stvaranje reljefnih ukrasa i žigova. Brojne radionice otvaraju se u doba cara Augusta, te staklo postaje dostupno svim slojevim društva. Na području Hrvatske, staklarske radionice arheološki su dokumentirane u antičkoj Saloni i Sisciji gdje su otkrivene staklača (sirovina za izradu stakla) i staklarska peć [2].

U srednjem vijeku u samostanskim radionicama širom Europe izrađuje se šareno staklo za crkvene prozore i staklo koje imitira drago kamenje za ukrašavanje zlatarskih proizvoda. Od XIV.-og stoljeća počinje se izrađivati i obično prozorsko staklo. Potkraj XVIII.-og stoljeća pronađen je jeftin postupak dobivanja natijeva karbonata kao važne sirovine za dobivanje stakla, čime proizvodnja i primjena stakla naglo raste. Proizvodnja potpuno prozirnog stakla omogućila je izradu leća te izume mikroskopa i teleskopa. 1867. godine Friedrich Siemens na svjetskoj izložbi u Parizu dobiva zlatnu medalju za svoju staklarsku peć, a 1903. godine Michael Joseph Owens izumio je prvi automatski stroj za puhanje stakla [6]. Zahvaljujući njegovu izumu počele su se graditi automatizirane staklane.

2.1.2. Vrste stakla [2]

S obzirom na kemijski sastav razlikuje se više vrsta stakla. Natrij kalcijevo staklo najčešći je i najjeftiniji oblik stakla. Sastava je $Na_2O{\cdot}CaO{\cdot}6SiO_2$, ali obično sadrži i manje udjele drugih oksida, poput aluminijeva i magnezijeva. Od njega se proizvode prozorska stakla te boce za pakiranje različitih pića. Olovno staklo, uz visok postotak olovovog(II) oksida (> 20 %), sadrži još i okside kalija te SiO_2 u različitim omjerima. Relativno je meko i lako se tali, a zbog velikog indeksa loma svijetlosti rabi se kao optičko staklo za izradbu leća. Borosilikatno staklo sadži minimalno 5 % bor oksida u svom sastavu. Zbog malog temperaturnog koeficijenta linearnog rastezanja i velike postojanosti prema naglim promjenama temperatura, rabi se za

proizvodnju laboratorijskog posuđa, žarulja i kuhinjskog pribora. Aluminosilikatno staklo je vrlo tvrdo i teško taljivo. Uz SiO_2 i okside natrija i kalcija, sadrži i aluminijev oksid (do 10 %), što mu daje veliku otpornost prema kiselinama i vodi. Kremeno staklo se sastoji samo od silicijeva dioksida (SiO_2). Zbog izvanredno visokog tališta (>1700 ºC), otporno je prema naglim promjenama temperature i prema kemikalijama. Dobro propušta vidljivo te ultravioletno zračenje.

S obzirom na elemente koji čine sastav stakla, ono može biti različito obojano. Boja ranog stakla potjecala je od nečistoća koje su bile prisutne prilikom formiranja stakla. Primjerice, prva boca proizvedena u XVII. stoljeću u Engleskoj bila je tamno smeđe ili zelene boje, što je bilo posljedicom nečistoća željeza iz pijeska koji se koristio kao sirovina te sumpora iz dima gorućeg ugljena korištenog za taljenje stakla. Osim prirodnih nečistoća, staklo je bojano uvođenjem minerala ili pročišćenih metalnih soli (pigmenata) u reakcijsku smjesu. Katkad je potrebno ukloniti neželjenu boju uslijed nečistoća u svrhu dobivanja prozirnog stakla ili pripreme za daljnje bojanje. Uobičajeni dekolorizatori su mangan oksid i oksid cerija, a koriste se za taloženje željeza i sumporovih spojeva. Na staklo se mogu primijeniti mnogi posebni efekti kojima se utječe na njegovu boju i cjelokupan izgled (Tablica 1). Dodavanjem metalnih spojeva u staklo ili prskanjem površine s kositrovim ili olovovim kloridom te zagrijavanjem u reducirajućoj atmosferi dobija se svjetlucavo staklo. Primjenom tankih slojeva koloidnih metala (zlato ili srebro) na staklo pojavljuje se efekt prelijevanja duginih boja zbog kojeg se čini da je staklo različitih boja, ovisno o kutu promatranja. Tanki slojevi su obično obloženi prozirnim staklom kako bi se zaštitili od trošenja ili oksidacije [7].

Tablica 1. Elementi u staklu i boja kojom bojaju staklo

KOMPONENTA	BOJA
željezovi oksidi	zelena, smeđa
manganovi oksidi	tamni jantar, ametist, dekolorizator
kobaltovi oksidi	tamno plava
zlatni klorid	rubin crvena
spojevi selenija	crvena
ugljikovi oksidi	jantar/smeđa
smjesa mangana, kobalta i željeza	crna
antimonovi oksidi	bijela
uranijevi oksidi	žuta, zelena (svijetleće staklo)

Tablica 1. Elementi u staklu i boja kojom bojaju staklo [nastavak 1]

KOMPONENTA	BOJA
spojevi sumpora	jantar/smeđa
spojevi bakra	svijetlo plava, crvena
spojevi kositra	bijela
olovo s antimonom	žuta

2.1.3. Arheološko staklo - perle

Većina ljudi perle povezuje kao objekt za osobni nakit, ali su ove arheološki važne perle tradicionalno povezane s moći i ugledom u društvu. Sama definicija perli jest pokazatelj njene uloge u društvu. Restaurirane perle variraju od prirodnih materijala poput kosti, školjki i kamena do bogato ukrašenih staklenih perli. Njihovo restauriranje arheolozima omogućuje neprocijenjive podatke u ispitivanju njihovog kulturnog značenja i datiranja arheoloških sadržaja. Najranije zabilježene perle potječu iz nalazišta Ksar Akil u Lebanonu, gdje su odigrale značajnu ulogu u datiranju dolaska modernog čovjeka na Bliski Istok. Datiranje dvadeset perforiranih morskih školjaka ukazuje da su perle bile stare između 41 do 35 tisuća godina. Daljnjim ispitivanjim restauriranih ostataka arheolozi nastoje razumijeti trgovinske odnose i ranu selidbu modernih ljudi [8, 9].

Kulturni značaj perli kao pokazatelj društvenog statusa može se pratiti i kroz organizaciju lova te udruženja društvenih skupina. Te su skupine bile uglavnom male (manje od 25 muškaraca, žena i djece), ali se njihova veličina mijenjala ovisno o dostupnim izvorima hrane. Tijekom suhe sezone, kada su se životinje okupljale u velikim stadima, ljudi su se udruživali radi što bolje iskoristivosti tih stada. Rituali koji su se razvili tijekom lova očvrsnuli su složenost društvenog poretka uzrokovanim povećanjem populacije. Društvena organizacija te hijerarhijski poredak može se pratiti kroz slike, počevši od pećinske umjetnosti u Europi do pogrebnih rituala. Istraživanje i analiza u pogrebnim jedinicama pružaju dokaze o značajnosti perli različitih kultura [10].

Trgovina krznom autohtonim narodima donosi staklene perle koje se ubrzo razvijaju u jedan od najvažniji predmeta za trgovinu, a iz velike količine arheoloških perli jasno se vidi njihova važnost, ne samo za narod koji je njima trgovao već i za Europljane koji su ih proizvodili. Antropološki fokus na staklene perle ispituje položaj perli unutar ukopa, ispitujući količinu, položaj, boju i ostale čimbenike u svrhu što boljeg razumijevanja njihove simbolike.

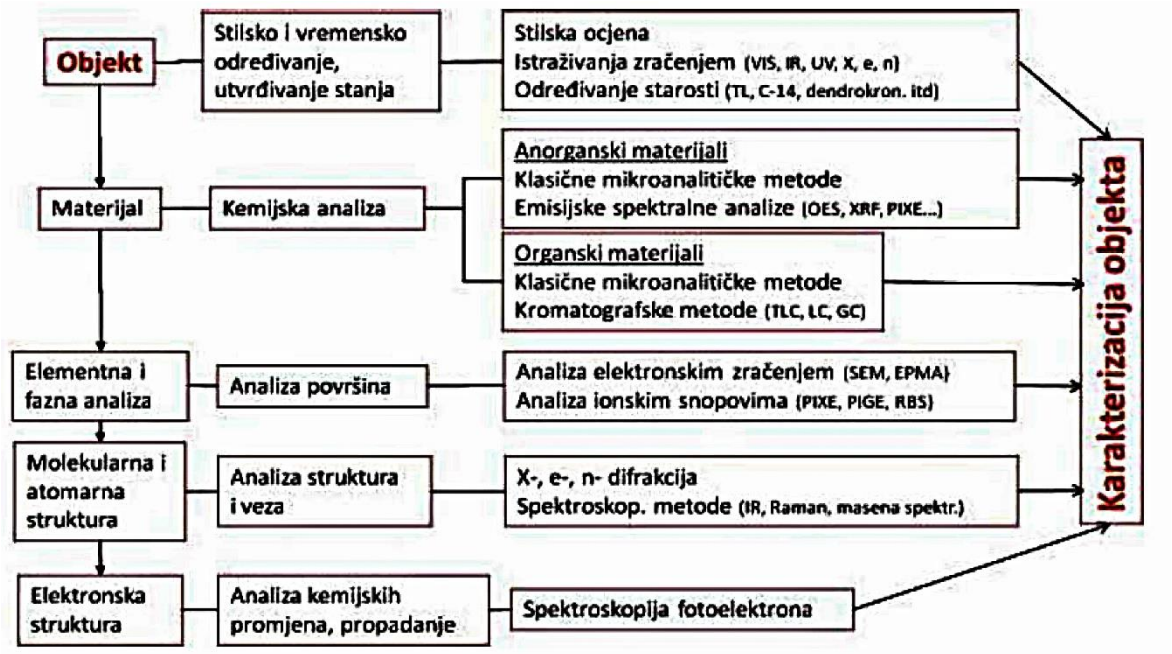
Tradicija njihove proizvodnje od strane nativnih društava održala se i do danas, ne samo zbog njihove ljepote, već kao nastavak kulturne tradicije [11, 12].

2.2. Analitička kemija u arheologiji [13, 14]

Arheologija kao znanost sustavno proučava i istražuje stare materijalne ostatke s ciljem rekonstrukcije cjelokupnog života čovječanstva. U nastojanju što boljeg razumijevanja ljudskog razvoja primarno kroz materijalne ostatke starovijekovnih kultura, arheologija se sve više povezuje s disciplinama poput fizike, kemije i biologije. Najbitnija poveznica jest ona s analitičkom kemijom, koja se odnosi na instrumentalne metode kemijske analize detekcije i kvantifikacije anorganskih elemenata. Analizama se uspješno rješavaju problemi autentičnosti, datiranja i određivanja porijekla uzoraka, a uz navedene probleme, analize se provode i u svrhu zaštite arheološkog uzroka kako bi se usporio njegov proces propadanja i uništenja. Utvrđuju se oblici oštećenja i njihovi uzroci, primjerice sadržaj vlage ili soli, te se provodi sanacija istih. Promjene na materijalu mogu biti uzrokovane prirodnim procesom starenja, ali i destruktivnim djelovanjem agenasa na materijal upotrebljenim kod stvaranja arheološkog djela, postupka restauracije i konzervacije. Radi sprečavanja nepoželjnih pojava potrebno je karakterizirati i sprovesti kontrolu kvalitete materijala istraživanjem utjecaja atmosferskih zagađenja, mikroklime i klime, temperature i vlažnosti te odrediti koncentraciju mikroorganizama i prašine prije pohranjivanja arheološkog djela u prikladan prostor.

Kako su arheološki uzorci često jedinstvena djela, velika su ograničenja na odabir prikladnih analitičkih metoda koje je ispravno primijeniti. Provode se destruktivne i nedestruktivne analize uzoraka, ovisno želi li se uzorak sačuvati ili se može razoriti. Poželjno je da je metoda analize nedestruktivna (kako bi se eliminiralo uzokovanje i sačuvao uzorak) ili mikroskopska, uz uništenje mikroskopske količine materijala potrebnog za analizu u slučajevima kada se uzorkovanje ne može izbjeći. Destruktivne metode analize najčešće se provode u laboratoriju, a izbor metode ovisit će o razlogu uzorkovanja, odnosno veličini i vrsti uzorka, o udjelu analita u uzorku i o fizikalno-kemijskim svojstvima analita. Razvoj instrumentacije doveo je do toga da je danas potrebna veoma mala količina uzorka za kvalitetnu analizu i interpretciju dobivenih rezultata, a miniaturizacijom brojnih instrumenata mnoge metode postaju prijenosne, omogućujući da se uzorkovanje ne provodi, već se provode *in-situ* analize ili direktne analize ispitivanih uzoraka.

Niti jedna analitička metoda sama za sebe nije u stanju pružiti potpune informacije o analiziranom predmetu, već se mora kombinirati više tehnika. Zbog toga je potrebno imati pregled postojećih metoda, prednosti i nedostatke pojedinih te u kojem se slučaju metode mogu primijeniti (Slika 1).



Slika 1. Kemijske i fizikalne analitičke tehnike čija kombinacija omogućuje potpunu karakterizaciju arheoloških objekata [13]

2.2.1. Uzorkovanje

S obzirom da se kemijska analiza provodi na malom dijelu ukupnog materijala, izbor tog dijela najvažniji je korak analitičkog sustava.. Da bi rezultati bili valjani, uzorak mora po sastavu sličiti cijelokupnoj masi materijala kojega želimo analizirati. Takav uzorak naziva se reprezentativnim, a postupak kojim se dobiva uzorkovanje. Loše uzorkovanje unosi najveću pogrešku u analitički postupak jer je pogreška uzorkovanja mnogo veća od mjerne pogreške. Tome se podređuje plan uzorkovanja prilikom čega nam je potrebna informacija o prirodi i svojstvima materijala koji se uzorkuje. U planiranju treba definirati postupak uzorkovanja, mjesto uzorkovanja (*in situ* ili u laboratoriju), veličinu i broj uzoraka te način kojim će se dobiti reprezentativan ispitni uzorak. Ukoliko je uzorak homogen, bilo koji dio materijala bit će reprezentativan. Međutim, većina je arheoloških uzoraka heterogena te je nužno prikupiti niz uzoraka kako bi se osigurala reprezentativnost [15].

Pogreške uzorkovanja mogu biti sustavne ili slučajne. Sustavna pogreška posljedica je heterogenosti materijala koji se uzorkuje i nemogućnošću uzimanja uzorka koji će odražavati tu heterogenost. Slučajne pogreške lakše se kvantificiraju i minimiziraju. Posljedica su promjene sastava uzorka, s obzirom na mjesto i vrijeme uzorkovanja, primjenom različitih metoda ili rukovanja uzorkom ako je u uzorkovanje uključeno više osoba. Pogreške se mogu smanjiti uzimanjem većeg broja uzoraka, što izravno utječe na smanjenje standardnog odstupanja [16, 17].

Uzorkovanje se može sprovesti slučajnim, sustavnim, slojevitim te intuitivnim uzorkovanjem. Prilikom slučajnog uzorkovanja uzorci se odabiru pomoću računalom generiranih slučajnih brojeva, pri čemu svi uzorci imju jednaku vjerojatnost uzorkovanja. Analiza je vrlo jednostavna, omogućuje statističku procjenu srednje vrijednosti, a najbolje ju je primijeniti kada je uzorkovana populacija homogena. Sustavim uzorkovanjem uzorci se uzimaju u određenim vremenskim ili prostornim intervalima. Početno vrijeme ili lokacija odabire se slučajno, a položaji slijedećih mjesta ili vremena uzorkovanja određeni su pravilnim razmacima unutar ispitivane populacije [18]. Prilikom slojevitog uzorkovanja, ispitna populacija se podijeli u slojeve, tj u podpopulacije za koje se pretpostavlja da su homogene te će između uzoraka iz istih podpopulacija biti manje odstupanja u odnosu na one iz različitih. Podjelom populacije na podpopulacije, uzorci se mogu uzimati unutar jedne podpopulacije sustavnim ili slučajnim uzorkovanjem. Intuitivnim uzorkovanjem izbor pojedinih uzoraka temelji se na prethodnim spoznajama o materijalu koji se uzorkuje te odluci i iskustu stručnjaka koji to uzorkovanje provodi [18].

2.2.2. Metode pripreme uzoraka za analizu

Osnovni zadatak pripreme uzorka jest prevođenje realnog uzorka u uzorak pogodan za analizu. Tekući i plinoviti uzorci pripremaju se homogenizacijom miješanjem ili mućkanjem, a čvrsti uzorci se prije samog otapanja moraju ustiniti i homogenizirati. Postupci pripreme uzoraka mogu se podijeliti na one koji zahtijevaju kemijsku pretvorbu, poput derivatizacije, te na one koji se temelje na fizikalnim procesima poput usitnjavanja, filtracije, destilacije, ekstrakcije i ionske izmjene. O sastavu uzorka ovisit će izbor postupka [19]. Uzorci mogu biti organski, kod kojih se sastojak najčešće izolira ekstrakcijom, ili anorganski, kod kojih se sastojak u otopinu prevodi razlaganjem [20]. Neki se uzorci lako otapaju u vodi ili u razrijeđenim vodenim otopinama kiselina ili baza, a drugi zahtijevaju snažne reagense i strogu obradbu.

Primjerice, za razbijanje silikatne strukture u silicijskim mineralima potrebna je visoka temperatura i snažan reagens kako bi se dobili kationi slobodni za analizu.

2.2.2.1. Mikrovalna digestija

U svrhu prevođenja krutog uzorka u otopinu koriste se postupci raščinjavanja, razaranja i digestije uzoraka. Da bi bila efikasna, digestija mora razoriti maticu uzorka kako bi analiti koji se namjeravaju mjeriti bili slobodni i topljivi, te se nalazili u obliku pogodnom za određivanje raspoživom analitičkom metodom. Većina postupaka raščinjavanja uzoraka koja se koristi u analizi bazira se na otapanju jakim kiselinama (HNO_3, HCl, H_2SO_4, HF) pri povišenim temperaturama. Najčešće navedeni postupci raščinjavanja uzoraka dijele se na:

- mokro spaljivanje koje primjenjuje tekuće oksidacijsko sredstvo kao što je sumporna, dušična i perklorna kiselina;
- suho spaljivanje koje uglavnom uključuje spaljivanje organskog spoja u zraku ili u struji kisika;
- ultrazvučno raščinjavanje koje se provodi pomoću ultrazvučne kupelji ili sonde;
- mikrovalno raščinjavanje.

1975. godine dolazi do velikog pomaka u tehnikama pripreme uzoraka, kada autor Adel Abu-Samra prvi izvješćuje o upotrebi izvora topline mikrovalnog sustava u postupcima digestije [21]. Od tada je mikrovalno razaranje prihvaćeno kao najčešće korištena metoda za razgradnju krutih uzoraka, a tehnikom se smanjilo vrijeme razaranja, količina reagensa i uzorka, kontaminacija uzorka, kao i gubitak hlapljivih komponenata [22, 23]. Variranjem kiselina u različitim količinama te u kombinaciji sa snagom mikrovalnog zračenja i duljinom trajanja digestije nastoji se postići potpuno otapanje uzoraka u što je moguće kraćem vremenu i sa što manjom količinom reagensa [24]. Mikrovalno raščinjavanje može se provoditi u otvorenim i zatvornim sustavima, a najčešće se provodi u zatvorenima zbog mogućnosti kontrole tlaka i temperature [25-27]. Osnovne prednosti mikrovalnog raščinjavanja su brzina, mogućnost raščinjavana više uzoraka istovremeno, sigurnost rada, upotreba različitih vrsta materijala za izradu posuda digestije i mogućnost programiranja metode digestije [28-32]. Glavni nedostatak ove metode raščinjavanja jest nejednolika raspodjela zračenja između svih posuda digestije kod istovremenog rada i povišena koncentracija kiselina u parama nakon digestije [29].

Najčešća kombinacija kiselina uključuje dušičnu, kloridnu i fluorovodičnu kiselinu te vodikov peroksid [33-36]. Za otapanje elemenata u tragovima iz silikata koristi se fluorovodična kiselina, iako se nastoji izbjeći zbog svoje toksičnosti. Višak HF nužno se neutralizira s H_3BO_3

zbog toga što HF može prouzročiti uništenje kvarcnih posudica. Međutim, dodatak borne kiseline može utjecati da krajnja otopina ima velik sadržaj krute tvari što će za posljedicu imati povećanje pozadinskog signala i time će se smanjiti osjetljivost instrumenta uslijed raznih interferencija [37, 38].

U cijelom postupku vrlo je bitna mogućnost variranja i programiranja snage mikrovalnog zračenja. Usporedbom brze i snažne digestije te laganije i sporije digestije uočeno je da se bolji rezultati dobivaju laganijom i sporijom digestijom zbog postepenog povećanja tlaka i temperature u posudi, čime je gubitak analita u početnim fazama digestije sprječen [39]. Primjenom digestije u više koraka nastoji se postići efikasnost mikrovalnog raščinjavanja, pa postoji rašinjavanje u jednom [40], dva [41] ili tri koraka [42, 43].

2.3. Atomska spektrometrija temeljena na ultraljubičastom i vidljivom zračenju

Za analizu elemenata u tragovima mogu se primijeniti različite metode atomske spektrometrije temeljene na ultraljubičastom i vidljivom zračenju. Osjetljivost se ovih metoda nalazi u području "dijelova na milijun" (ppm), odnosno "dijelova na bilijun" (ppb). Prednosti tih metoda su visoka selektivnost, brzina, prikladnost i umjerene cijene instrumenata. S obzirom da se spektrometrijska proučavanja atoma pomoću ultraljubičastog i vidljivog zračenja mogu obavljati samo u plinovitoj sredini zbog dobre odvojenosti pojedinačnih iona, prije same analize provodi se atomizacija, proces kojim se uzorak isparava i razgrađuje uz nastajanje atomske pare. Atomske se metode temelje na pojavama apsorpcije, fluorescencije i emisije [44], te na četiri načina atomizacije: (1) atomizacija u plamenu, (2) elektrotermička atomizacija, (3) atomizacija u induktivno spregnutoj plazmi i (4) atomizacija u plazmi istosmjerne struje.

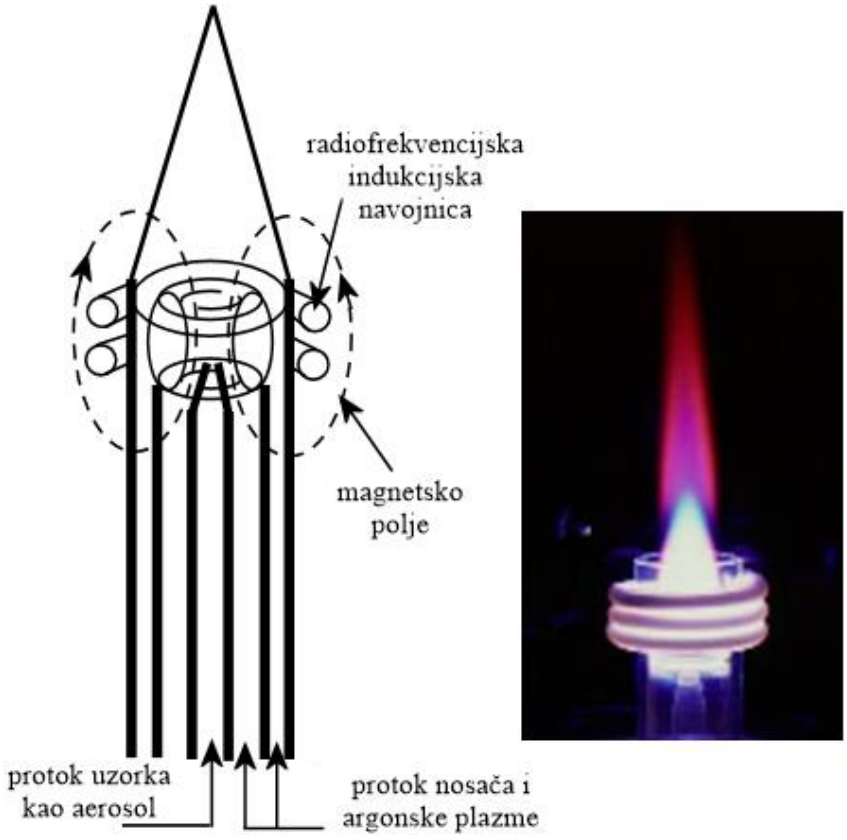
U instrumentima atomske spektrometrije primjenjuju se monokromatori ili filtri za odabiranje valnih duljina te fotonski detektori za određivanje intenziteta zračenja. Instrumenti imaju spremnik uzoraka, a on može biti plamen, plazma, luk ili iskra, koji sadrže plinski atomski uzorak. Spremnik atoma služi kao sredstvo za atomizaciju i spremnik atomskih para.

2.3.1. Atomske emisijske metode s atomizacijom u plazmi

Plazma je vodljiva plinska smjesa koja sadrži znatnu količinu kationa i elektrona. Za emisijske analize primjenjuje se argonska plazma čiji su ioni i elektroni osnovne vodljive vrste, a vodljivosti doprinose i kationi uzorka. Stvoreni u plazmi, ioni argona sposobni su za apsorpciju dovoljno snage iz vanjskog izvora, koja temperaturu održava na stupnju

prikladnome za daljnju ionizaciju i beskonačno održavanje plazme. Od tri vrste izvora: istosmjernog električnog izvora, snažnih generatora radiofrekvencije i mikrovalne frekvencije, najveće prednosti glede osjetljivosti i broja interferencija ima radiofrekvencijski izvor ili *indukivno spregnuta plazma* (ISP*, eng. ICP*).

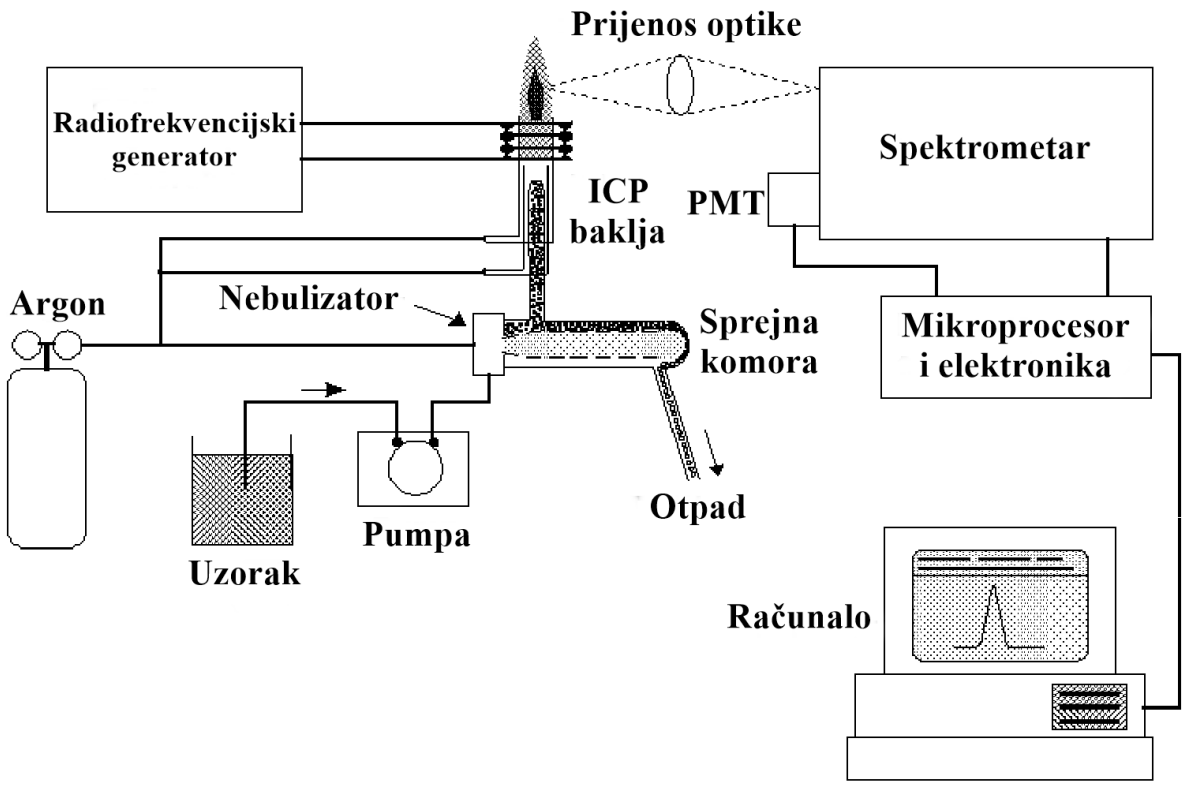
Na Slici 2 shematski je prikazan izvor induktivno spregnute plazme. Sastoji se od triju koncentričnih kvarcnih cijevi kroz koje struji protok argona. Promjer najveće cijevi je približno 2,5 centimetara, a vrh te cijevi okružuje indukcijska navojnica hlađena vodom i napajana radiofrekvencijskim generatorom. Ionizacija protoka argona započinje iskrom iz Tesline navojnice. Nastali ioni dolaze u interakciju s promjenljivim magnetskim poljem nastalim indukcijom navojnice, a uzrok je prstenastom kretanju iona u navojnici pri čemu otpočinje Ohmsko zagrijavanje, kao posljedica njihova otpora tom kretanju. Plazma mora biti toplinski izolirana od vanjske kvarcne cijevi zbog vlastite visoke temperature. Izolacija se postiže protokom argona oko stijenka cijevi čime se hlade unutrašnje stijenke središnje cijevi i radijalno usmjeruje plazma [45]. Tipična plazma ima vrlo intenzivnu, blistavobijelu jezgru prekrivenu repom sličnom plamenu (Slika 2, desni prikaz). Jezgra se prostire nekoliko milimetara iznad cijevi, a proizvodi spektralni kontinuum, na koji je superponiran atomski spektar argona [46].



Slika 2. Induktivno spregnuti plazma izvor [46]

2.3.1.1. Optička emisijska atomska spektrometrija s pobudom u plazmi (ICP-OES)

Optička emisijska atomska spektrometrija s pobudom u plazmi jest tehnika koja omogućuje analizu elemenata u tragovima gotovo svih elemenata periodnog sustava, a primjenjuje se u forenzičkoj analizi, analizi rudača, hrane i pića te uzoraka tla i vode. Tekući uzorak unutar instrumenta konvertira se u aerosol pomoću nebulizatora te kao takav unosi u plazmenu ICP baklju gdje otapalo isparava i pobuđuju se elektroni. U sprej komori, velike kapljice odvajaju se u otpad, a fine male kapljice se odvode do plazme [46]. Više od 99 % injektiranog uzorka odlazi u otpad, dok se svega 1 % ili manje odvodi do plazme. U plazmi se pobuđuju ioni, a pri povratku u osnovno stanje dolazi do emisije zračenja karakterističnih valnih duljina za pojedini element te je upravo intenzitet tog emitiranog zračenja mjera koncentracije analita u plazmi. Zračenje se detektira i pretvara u električne signale koji se potom konvertiraju u informacije o koncentracijama elemenata. Na Slici 3. prikazan je tipičan ICP-OES (ICP-AES) uređaj.



Slika 3. Shematski prikaz ICP atomskog emisijskog spekrometra s osnovnim dijelovima instrumenta [45]

2.4. Spektroskopija ionskim spojevima [47]

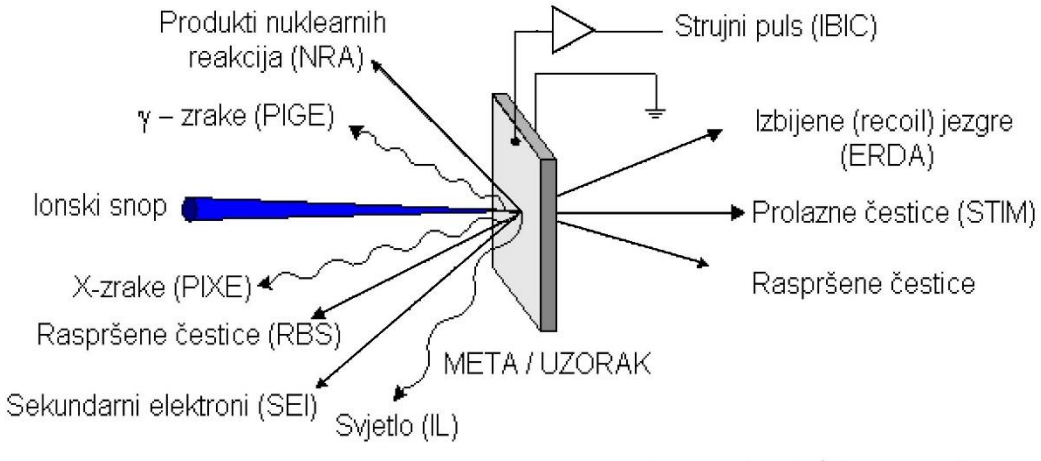
U raznim interdisciplinarnim područjima sve veću primjenu nalaze raznovrsne spektroskopske metode analize ionskim snopovima IBA (*eng. Ion Beam Analysis*). Najčešće korištene metode su: PIXE (*Particle Induced X-ray Emission*, česticama inducirano rendgensko zračenje), RBS (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*, Rutherfordovo raspršenje unatrag), NRA *(Nuclear Reaction Analysis*, analiza nuklearnih reakcija), ERDA (*Elastic Recoil Detection Analysis*, opažanje elastičnih odboja) i STIM (*Scanning transmission ion microscopy*, pretražna mikroskopija transmitiranih iona). Naime, prilikom prolaska ionizirajućeg zračenja kroz materijal dešavaju se procesi međudjelovanja na nivou kristalne rešetke, molekule, pojedinačnih atoma ili atomskih jezgri. Poznavanje tih procesa veoma je važno za eksperimentalnu nuklearnu i čestičnu fiziku te fiziku materijala, a neke od prvih spoznaja iz tog područja nastale su tridesetih godina dvadesetog stoljeća, iz eksperimenata pomoću prvih akceleratora nabijenih čestica koji ih istovremeno ubrzavaju te daju snop iona. Današnji se akceleratori iona energije više MeV primjenjuju u svrhu modifikacije ili karakterizacije materijala (analize elementnog ili izotopnog sastava). Kod metoda karakterizacije metala, snop ubrzanih iona upotrebljava se za ozračivanje uzoraka materijala te se potom detektira zračenje koje je nastalo međudjelovanjem ionskog snopa i atoma u uzorku.

U odnosu na tradicionalne kemijske tehnike određivanja sastava materijala, osnovne prednosti ovih analitičkih metoda su:

- mogućnosti analize vrlo malih količina materijala;
- velika osjetljivost i nedestruktivnost;
- istovremeno određivanje koncentracija velikog broja elemenata ili izotopa u uzorku;
- upotrebom fokusiranog ionskog snopa određivanje prostorne distribucije elemenata u uzorku;
- jednostavnost interpretacije mjernih podataka.

2.4.1. PIXE [47, 48]

Obasjavanjem mete protonima ili težim ionima dešava se niz procesa u atomu: X-zračenje, elastično raspršene nabijene čestice, elektroni, γ-zračenje te čestice iz nuklearnih reakcija. Najveći se dio procesa zasniva na Coulombovom međudjelovanju (Slika 4).



Slika 4. Produkti koji nastaju međudjelovanjem ionskog snopa i mete

Karakteristično X-zračenje proučava se spektroskopijom PIXE kod koje se protoni, α-čestice ili teški ioni ubrzavaju u akceleratoru i potom ulaze u komoru s uzorkom za analizu. Coulombova interakcija upadnih iona i atoma u meti rezultira ionizacijom atoma mete, a stvorena se šupljina popunjava elektronom iz vanjske ljuske atoma, te je proces praćen emisijom X-zračenja. Kako se X-fotoni različitih elemenata razliku u energiji, mjerenjem te energije omogućena je identifikacija elementa, a određivanje njegove koncentracije omogućuje intenzitet. Spektroskopijom PIXE mogu se odrediti vrlo niske koncentracije te velik broj elemenata, a metoda je u principu nedestruktivna i neinvazivna. To znači da za određene vrste materijala nije potrebno uzorkovanje i da sam proces mjerenja ne utječe na integritet mete, odnosno ne oštećuje ju.

Jedan od materijala koji je u ovom pogledu vrlo pogodan za PIXE je staklo. Za struje iona koje se tipično koriste u analizi stakla gotovo uopće ne oštećuju mete. Iste se mogu staviti u vakuum što je u brojnim slučajevima prednost kod analize ovom metodom (iako se može raditi i u zraku).

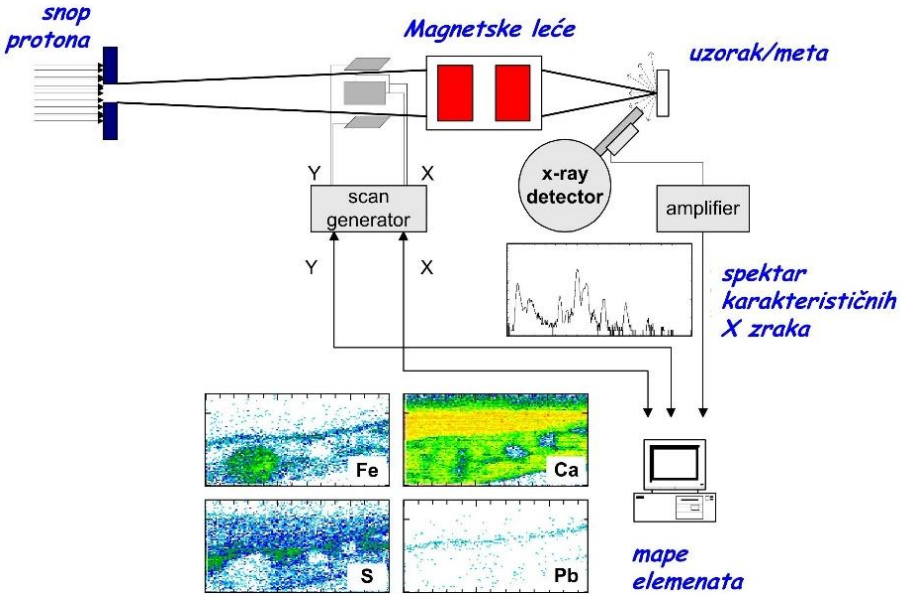
2.4.1.1. Princip rada akceleratorskog sustava [47, 48]

X-zračenje inducirano je protonima vodika iz izvora iona s raspršivanjem (*eng. Sputtering*). Iz ionskog izvora snop negativnih iona fokusira se i usmjerava prema akceleratoru (1.0 MV Tandetron), a na izlazu iz izvora, nalazi se analizatorski elektromagnet koji snop iona zakreće za 40°. Kontroliranjem magnetskog polja u elektromagnetu možemo kontrolirati vrstu iona koja će proći do akceleratora. 1.0 MV Tandetron akcelerator je elektrostatski tandem

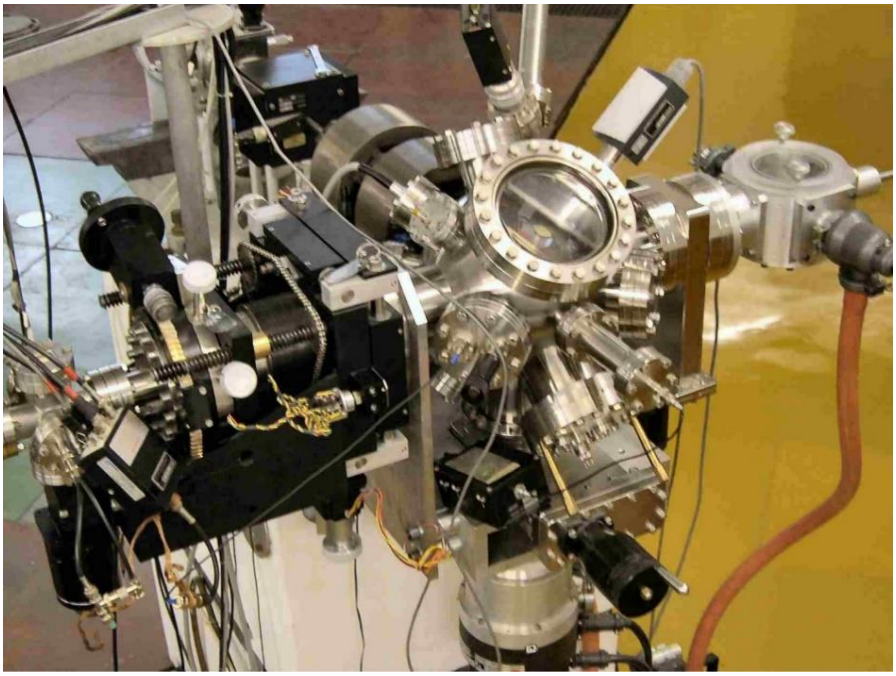
akcelerator koji električno polje dobiveno pomoću generatora visokog napona koristi za ubrzavanje iona. Cijeli terminal, remen, akceleratorske cijevi i ostale komponente generatora zatvorene su unutar cilindričnog tanka u kojem se nalazi izolatorski plin, mješavina CO_2 i N_2 pod tlakom od oko 10 bara. U sredini cilindričnog tanka nalazi se akceleratorska cijev kroz koju prolaze ubrzani ioni, a tandem vrsta akceleratora znači da se visoki napon na terminalu koristi dva puta za ubrzavanje iona, pa će ioni nakon dva ubrzanja biti ubrzani u 2 MV razlici potencijala (između terminala i uzemljenog izlaza iz akceleratora), iako je terminal na dvostruko manjem naponu.

Nakon izlaska iz akceleratora snop se šalje u analizatorski elektromagnet, koji pomoću magnetskog polja snop zakreće za 90°. Kako bi snop nakon analizatorskog magneta uvijek bio u istom smjeru postavljena je posebna pukotina koja mjeri struju lijevo i desno od predviđene putanje snopa. Mjerenje struje spojeno je povratnom vezom na terminal akceleratora, a ukoliko se napon na terminalu poveća (ili smanji), snop će se pomaknuti u lijevo (ili desno) te će se struja na toj strani pokotine povećati (ili smanjiti), što će signalizirati terminalu za povećanjem napona, odnosno smanjenjem.

Prolaskom kroz pukotinu, snop dolazi do skretnog magneta gdje se usmjerava prema željenoj eksperimentalnoj liniji ionske mikroprobe (Slika 5). Prije ulaska u eksperimentalnu komoru (Slika 6), snop se dodatno fokusira pomoću elektromagnetskih kvadrupolnih leća. U komori za raspršenje ispituju se procesi koji se događaju tijekom interakcije ionskog snopa s uzorkom i to na mikroskopskoj skali dimenzija. Detektira se X-zračenje, pojačivalo pojačava signal (*eng. amplifier*), a kao rezultat dobiju se spektri karakterističnog X-zračenja te koncentracije oksida i elemenata u jedinicama ppm.



Slika 5. Shema eksperimentalne linije ionske mikroprobe



Slika 6. Eksperimentalna komora na ionskoj mikroprobi

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Kemikalije

Korištene kemikalije za razaranje uzoraka mikrovalnom digestijom:

- HCl(1), ≥ 30 %, TraceSELECT za analizu u tragovima, proizvođač: Fluka Analytical, SAD;
- HCl(2), ≥37 %, p.a. čistoće, proizvođač: Sigma-Aldrich, SAD. Za potrebe digestije kiselina je razrijeđena na 30 konc. %;
- H_3BO_3, ultra 99,999 % čistoće, ROTIMETRIC, proizvođač: ROTH, Njemačka. Za potrebe digestije pripremljena je otopina koncentracije 4 mas. %;H
- HNO_3, ≥ 37 %, p.a. čistoće, proizvođač: Sigma-Aldrich SAD;
- HF, 48 % ultrapur čistoće, proizvođač: Merck, Darmstadt, Njemačka.

Za ICP analizu korišten je mješoviti standard Certipur s 23 elementa Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Mn, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Ti i Zn, koncentracije 1000 mg/L, proizvođač: Merck, Darmstadt, Njemačka.

3.2. Pregled uzoraka

Ukupno je zaprimljeno 20 uzoraka perli iz arheoloških iskopina. Od toga ih je 9 analizirano ICP-OES metodom nakon destruktivne pripreme uzoraka digestijom potpomognutom mikrovalovima, a preostalih 11 nedestruktivnom metodom analize, PIXE metodom, koja je provedena na Institutu Ruđer Bošković. U nastavku su tablično (Tablice 2 i 3) prikazani uzorci perli predviđenih za pojedinu analizu, uz redni broj uzorka, broja groba u kojem su pronađeni, te masu uzorka koja je dobivena za analizu. Za potrebe destruktivne analize izabrani su uzorci približno jednakih oblika i boja koji su se najprije morali usitniti te potom analizirati, dok se za potrebe nedestruktivnih metoda uzimao svaki pojedeni uzorak i analizirao na različitim dijelovima.

Tablica 2. Popis perli predviđenih za destruktivnu metodu analize

REDNI BROJ	BROJ GROBA	BROJ PN-a	MASA, g	FOTOGRAFIJA
1.	G-162	PN=1231	5,00	
2.	G-137	PN=1091	5,55	
3.	G-130	PN=1055	4,99	
4.	G-40	PN=176	5,44	
5.	G-161A	PN=1239	5,34	

Tablica 2. Popis perli predviđenih za destruktivnu metodu analize [nastavak 1]

REDNI BROJ	BROJ GROBA	BROJ PN-a	MASA, g	FOTOGRAFIJA
6.	G-161B	PN=1239	5,23	
7.	G-194	PN=1403	5,38	
8.	G-167B	PN=1275	5,03	
9.	G-193	PN=1326	3,86	

Tablica 3. Popis perli predviđenih za nedestruktivnu metodu analize

REDNI BROJ	BROJ GROBA	BROJ PN-a	MASA, g	FOTOGRAFIJA
1.	G-7	PN=36	0,5607	
2.	G-141	PN=1127	0,074	
3.	G-179	PN=1344	1,1897	
4.	G-35	PN=407	0,4718	

Tablica 3. Popis perli predviđenih za nedestruktivnu metodu analize [nastavak 1]

REDNI BROJ	BROJ GROBA	BROJ PN-a	MASA, g	FOTOGRAFIJA
5.	G-197	PN=1459	0,1502	
6.	G-82	PN=846	1,2469	
7.	G-133	PN=1063	7,0561	
8.	G-194	PN=1403	6,3098	

Tablica 3. Popis perli predviđenih za nedestruktivnu metodu analize [nastavak 2]

REDNI BROJ	BROJ GROBA	BROJ PN-a	MASA, g	FOTOGRAFIJA
9.	G-127	PN=1047	1,0253	
10.	G-100	PN=729	0,5232	
11.	G-103	PN=833	7,9039	

3.2.1. Odvage uzoraka za destruktivnu metodu analize

Pod destruktivnom metodom analize podrazumijeva se digestija ili raščinjavanje uzoraka stakla mikrovalovima te analiza dobivenih otopina ICP-OES metodom. Destruktivna analiza provodila se na dvije probe uzoraka, mase ≤ 0,3000 g, a uzorci su imenovani rednim brojem i pripadajućom oznakom "a" ili "b" (Tablica 4). Redni brojevi uzoraka odgovaraju rednim brojevima uzoraka navedenih u Tablici 2.

Tablica 4. Popis odvage uzoraka predviđenih za destruktivnu metodu analize

REDNI BROJ UZORKA	***BROJ GROBA, BROJ PN-a***	***MASA ODVAGE, g***
1a	G-162 PN=1231	0,2998
1b		0,2998
2a	G-137 PN=1091	0,2977
2b		0,2997
3a	G-130 PN=1055	0,2997
3b		0,2995
4a	G-40 PN=176	0,2997
4b		0,3000
5a	G-161A PN=1239	0,2998
5b		0,2994
6a	G-161B PN=1239	0,2994
6b		0,2991
7a	G-194 PN=1403	0,2999
7b		0,3000
8a	G-167B PN=1275	0,3000
8b		0,3000
9a	G-193 PN=1326	0,2991
9b		0,2995

3.3. Instrumenti

Oprema korištena za provedbu destruktivne metode analize uzoraka je:

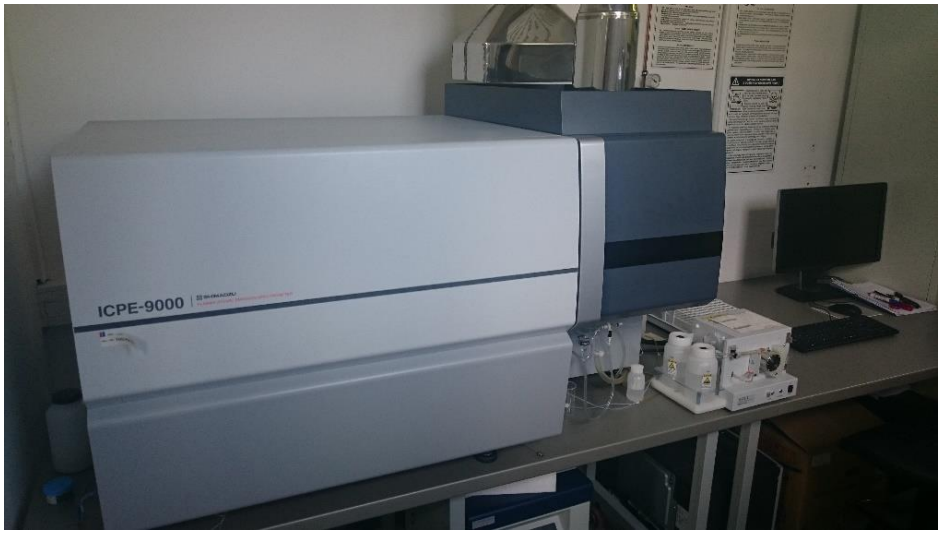
- tarionik s tučkom za usitnjavanje staklenih perli;
- stakleno posuđe (pipete, menzure, kapaljke);
- plastične pipete za pipetiranje HF kiseline;
- analitička elektronska vaga AB104, proizvođač: Mettler-Toledo, Njemačka;
- uređaj za mikrovalnu digestiju tj. mikrovalna peć MARSX s teflonskim posudama XP1500, proizvođač: CEM, SAD.;
- automatska pipeta RAININ E4-XLF za pipetiranje uzoraka u epruvete.

Uređaj za mikrovalnu digestiju je zatvorenog tipa, a na grafičkom zaslonu tijekom rada prikazuju se tlak i temperatura. Kontrolni senzori uronjeni u kontrolnu posudu s uzorkom omogućuju stalno očitavanje tlaka i temperature. Moguće je uređaj programirati u pet koraka, varirajući snagu zračenja (400, 600, 1200 W), tlak (max. 800 psi tj. max 55,16 bar), temperaturu (max 300 °C) te vrijeme za postizanje i održavanje željene temperature ili tlaka. Uređaj je prikazan na Slici 7.



Slika 7. Uređaj za mikrovalnu digestiju

Analiza elemenata u tragovima provodila se na spektrometru induktivno spregnute plazme optičke emisijske spektrometrije ICP-OES: ICPE-9000, SHIMADZU CORPORATION, KYOTO JAPAN. Uređaj je prikazan na Slikama 8 i 9.



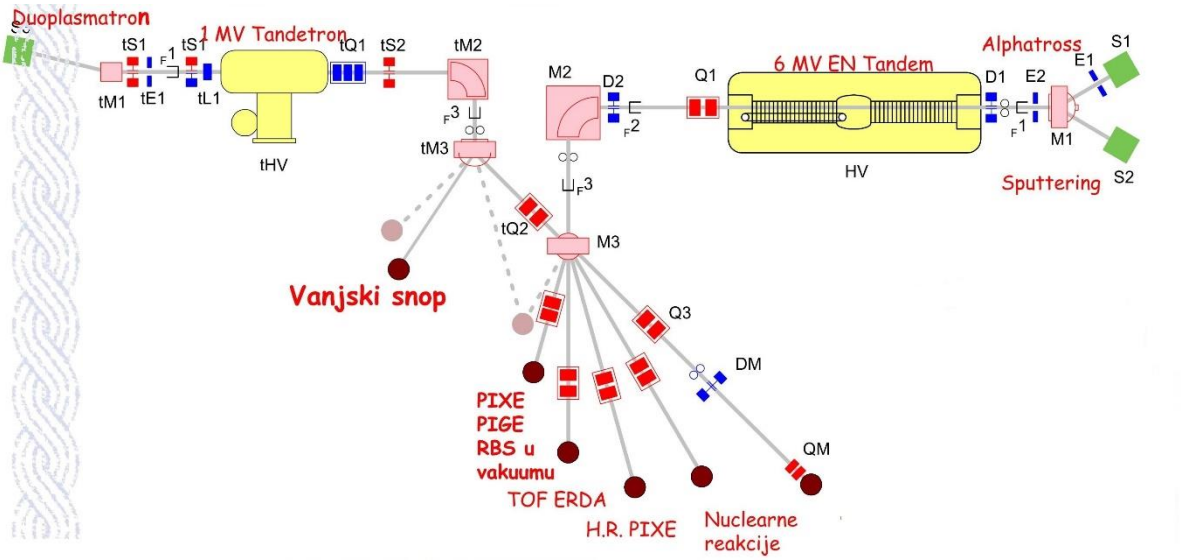
Slika 8. ICP-OES za analizu elemenata u tragovima



Slika 9. ICP-OES za analizu elemenata u tragovima, desno: Auto sampler ASX-260, CETAC

Spektroskopija PIXE provedena je na akceleratorskom sustavu na Institutu Ruđer Bošković u Laboratoriju za interakcije snopova. Sustav se sastoji od tri ionska izvora, dva akceleratora, raznih sustava za vođenje i fokusiranje snopa te osam eksperimentalnih linija koje završavaju s posebnim eksperimentalnim komorama specijaliziranim za pojedinu eksperimentalnu metodu. U analizi je korišten ionski izvor s raspršivanjem (*eng. Sputtering*), akcelerator 1.0 MV Tandetron te eksperimentalna linija PIXE. Kao senzor rendgenskog zračenja korišten je tzv. Si(Li) detektor, hlađen tekućim dušikom. Ovim detektorom mogu se

istovremeno efikasno registrirati rendgenske zrake u rasponu energija od oko 0.7 do oko 25 keV. Akceleracijski sustav shematski je prikazan na Slici 10, a sam akcelerator na Slici 11.



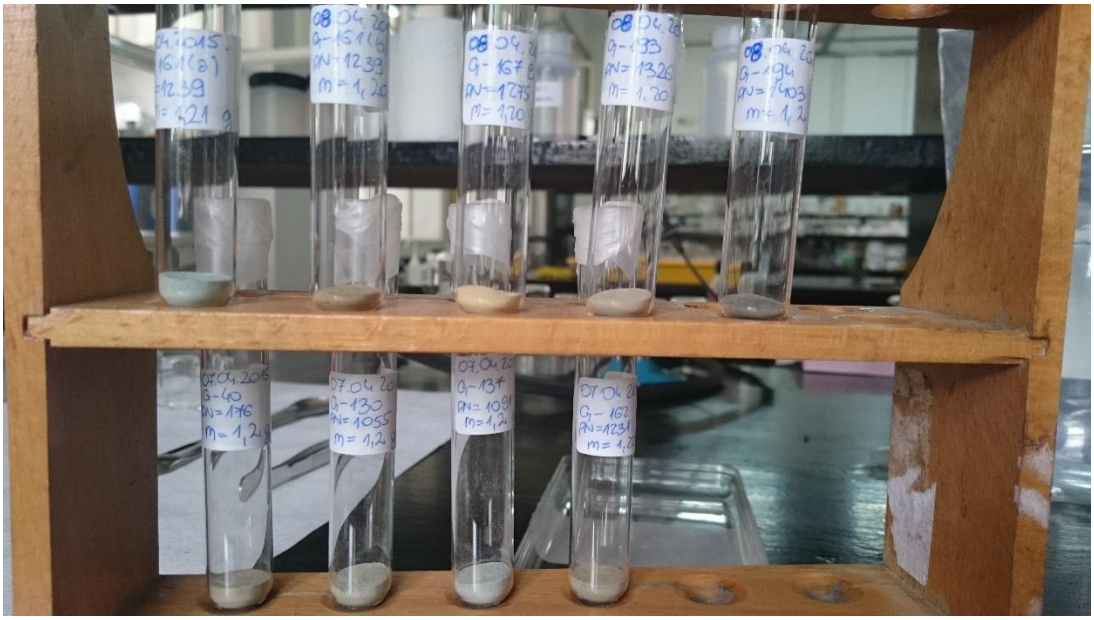
Slika 10. Shematski prikaz akceleracijskog sustava [49]



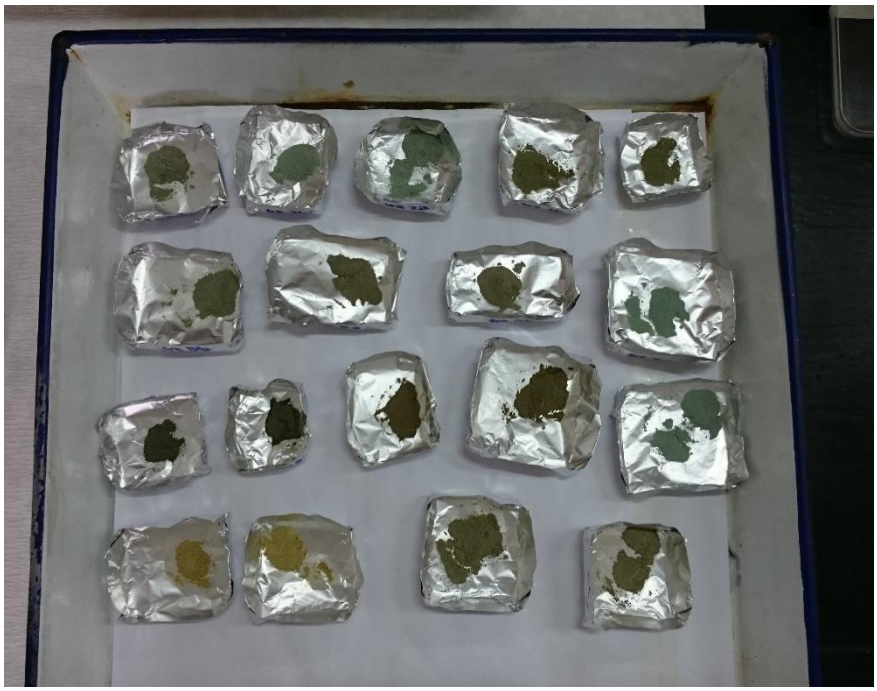
Slika 11. Akcelerator 1.0 MV Tandetron

3.4. Priprema uzoraka za digestiju

Uzorci perli predviđeni za destruktivnu metodu analize najprije su usitnjeni u tarioniku s tučkom (Slika 12), a potom su izvagane po dvije odvage pojedinog uzorka na analitičkoj vagi. Određene odvage, prikazane u Tablici 4, vagane su na aluminijskim lađicama (Slika 13).



Slika 12. Usitnjeni uzorci perli mase ~ 1,20 g

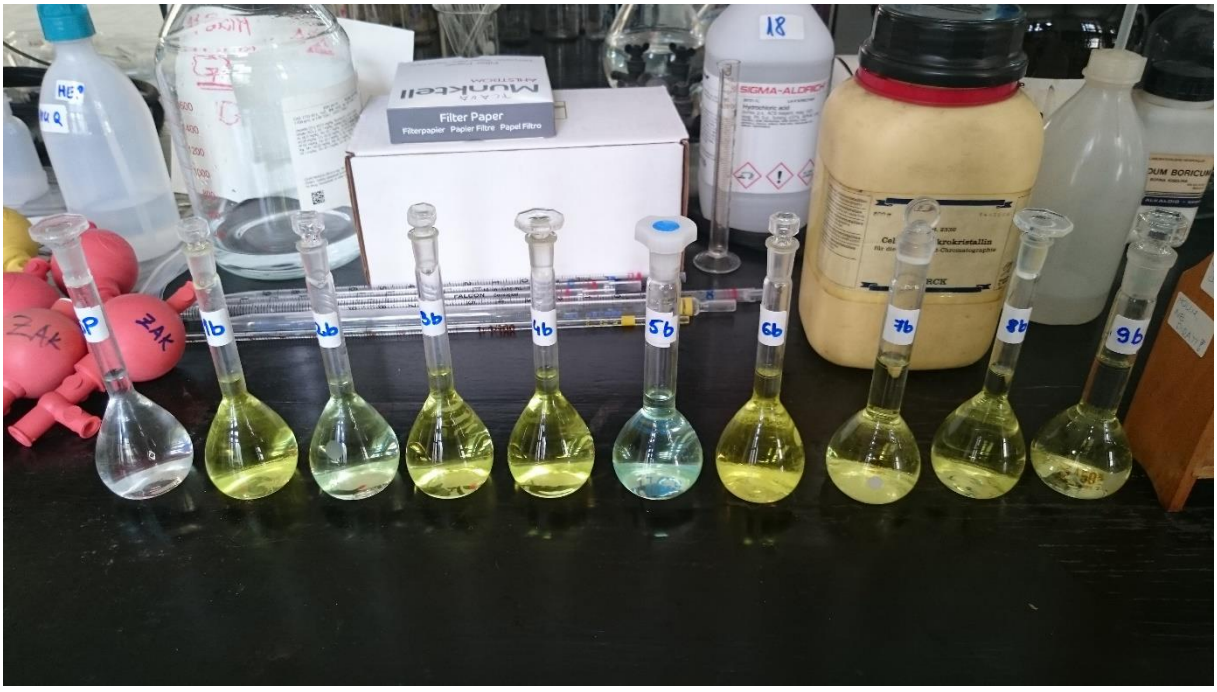


Slika 13. Odvage uzoraka perli u aluminijskim lađicama

3.4.1. Digestija staklenih perli

Za određivanje sadržaja elemenata u tragovima spektrometrijskom analitičkom metodom uzorke perli prethodno je bilo potrebno razoriti i prevesti u otopinu. U tu svrhu korišteno je mikrovalno razaranje, a nakon digestije dobivene otopine se filtriraju te se u njima ICP-OES tehnikom određuje sadržaj elemenata. Odvage uzoraka navedene su u Tablici 4 u poglavlju 3.2.1., korištene kemikalije za razaranje uzoraka u poglavlju 3.1., a korišteni uređaji opisani su u poglavlju 3.1.1.

Mikrovalna digestija uzoraka provodila se razlaganjem u dva stupnja uz povišenu temperaturu i uz reagense HCl, H_3BO_3, HNO_3, i HF. Odvagani uzorci prebačeni su u teflonsku posudu u koju se potom dodane količine reagenasa navedene u Tablici 5. Tako pripremljeni uzorci ostave se stajati preko noći, a sljedeći dan teflonske se posude zatvaraju i smještaju u nosač mikrovalnog uređaja te se pokreće prethodno zadani program digestije. Nakon dvaput provedenog prvog stupnja, posude s uzorkom se otvaraju i dodaje se 4 %-tna otopina borne kiseline, potom se zatvaraju, smještaju na nosač i pokreće se drugi stupanj digestije. Završetkom digestije uzorci se hlade do sobne temperature i filtriraju preko filtr papira u staklene odmjerne tikvice od 50 mL (Slika 14). Tijekom digestije bilježe se parametri temperature i tlaka s ciljem kontrole postiže li se zadana temperatura u određenom vremenu, a metoda korištene digestije prikazana je u Tablici 5.



Slika 14. Odfiltrirane otopine uzoraka u staklenim odmjernim tikvicama od 50 mL

Tablica 5. Korištena metoda mikrovalne digestije

	Volumen reagensa	**PROGRAM DIGESTIJE**				
1. stupanj -ponavlja se	**3 mL HNO_3 + 9 mL HCl + 3 mL HF**	***Max snaga, W***	***Vrijeme za uspostavljanje temperature, min***	***Max tlak, psi***	***Temperatura, °C***	***Vrijeme održavanja na temperaturi, min***
		1200	15	800	210	15
		HLAĐENJE				
2. stupanj	**25 mL H_3BO_3**	***Max snaga, W***	***Vrijeme za uspostavljanje temperature, min***	***Max tlak, psi***	***Temperatura, °C***	***Vrijeme održavanja na temperaturi, min***
		1200	15	800	170	10
		HLAĐENJE				

3.4.2. ICP-OES analiza elemenata u tragovima

Nakon prevođenja uzoraka perli u otopinu, sadržaj elemeneta u tragovima određen je ICP-OES tehnikom. Korišten je mješoviti standard Certipur s 23 elementa: Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Mn, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Ti i Zn, koncentracije 1000 mg/L za sve metale. Od navedenog mješovitog standarda napravljene su različite standardne otopine te korišteni aksijalni ili radijalni položaj plazme ovisno o određivanim elementima (Tablica 6).

Prije same analize, u programu se odabiru elementi koji će se analizirati i za svaki po tri valne duljine. Registriraju se standardi, odnosno upisuju koncentracije standardnih otopina te se upisuju pozicije uzoraka na auto sampleru (pozicioniranje). Uređaju možemo zadati broj mjerenja te se za rezultat dobiva srednja vrijednost. Dobiveni rezultati prikazuju masenu koncentraciju određivanih elemenata u ppm.

Zbog različitih koncentracija elemenata u uzorku, elementi su podijeljeni u tri skupine, te su se radila različita razrjeđenja u svrhu dobivanja točnijih rezultata. Razrijeđene otopine uzoraka su se prebacivale u kivete, a nakon smještanja na auto sampler usljedila je analiza.

Tablica 6. Položaj plazme i koncentracija standardnih otopina za određene skupine elemenata

ELEMENTI	RAZRJEĐENJE	POLOŽAJ PLAZME	RADNE STANDARDNE OTOPINE, ppm
Ba, Co, Cr, Cu, Li, Ni, Sr, Zn	500 mL	aksijalni	0,02-0,1-0,3-0,5-1,0-2,0-3,0
Al, Fe, K, Mg, Mn	2500 mL + 5000 mL za Fe	radijalni	0,1-0,5-1,0-2,0-3,0-5,0
Ca, Cu, Pb, Na	5000 mL + 500 mL za Pb + 10000 mL za Na	radijalni	0,5-1,0-2,0-3,0-5,0

3.5. Spektroskopija PIXE staklenih perli

Analiza je provedena na akceleracijskom sustavu navedenom i opisanom u poglavlju 3.3. Za izvor iona koristili su se ioni vodika (protoni) energije 2 MV dobivene elektrostatskim akceleratorom (1 MV Tandetron) Zavoda za eksperimentalnu fiziku Instituta Ruđer Bošković. Za dobivanje negativnih iona koristio se ionski izvor s raspršivanjem, koji su se ubrzavanjem transformirali u protone izmjenom naboja u terminalu Tandetron akceleratora. Nakon ubrzanja u akceleratoru, protoni su magnetima skrenuti u ionsku mikroprobu gdje su se sudarali s metama. U ovom slučaju bilo je potrebno koristiti ionsku mikroprobu jer su uzorci za analizu bili relativno malih dimenzija i sa strukturama još manjih dimenzija. Korišteni snop protona bio je fokusiran do na promjer od oko 50 μm. Struje iona koje su se koristile bile su reda veličine 50 do 100 pA što je omogućavalo skupljanje pojedinih spektara sa zadovoljavajućom statistikom u vremenskom rasponu od oko 10 do 30 minuta po mjerenju (ovisno o uzorcima). Za rezultat dobiveni su spektri karakterističnog X-zračenja koji su analizirani programom GUPIXWIN te su time dobivene masene koncentracije određenih elemenata i oksida u ppm. Prije same analize provedena je kalibracija uređaja i kontrola brzine monoelementnim standardima te certificiranim referentnim materijalima NIST 620 Soda Lime Glass i NIST 1107 Naval Brass.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Cilj ovog rada je odrediti sastav arheološkog nakita, 20 uzoraka staklenih perli, dvjema metodama: optičkom emisijskom spektrometrijom induktivno spregnute plazme (ICP-OES) te spektroskopijom PIXE. Dobiveni rezultati prikazuju masene koncentracije elemenata u uzorku u ppm jedinicama, a za nedestruktivnu metodu analize dobiveni su i spektri uzoraka.

4.1. Rezultati ICP-OES analize

Tablice 7-10 prikazuju koncentracije elemenata dobivene ICP-OES analizom. Uspoređujući rezultate za obje probe mogu se uočiti veoma mala odstupanja u uzorcima "a" i "b" iz čega se može zaključiti kako je analiza veoma precizna za određivanje elemenata u tragovima. Elementi Ba, Co, Cr, Cu u uzorcima od 6-9, Li, Ni, Sr i Zn nalaze se u vrlo malim koncentracijama, posebice Co i Li, s oznakom L (*eng. low=nisko).* Negativne koncentracije označavaju da dotičnog elementa nema u analiziranom uzorku. Sljedećih pet elemenata Al, Fe, K, Mg i Mn nalaze se u srednjim koncentracijama, dok posljednja četiri elementa, Ca, Cu u uzorcima 1-5, Pb i Na pokazuju vrlo visoke vrijednosti masenih koncentracija u uzorku.

Tablica 7. Rezultati dobiveni ICP-OES analizom za uzorke pod rednim brojem 1 i 2



1. G-162, PN=1231



2. G-137, PN=1091

	uzorak	1a	1b	2a	2b
γ (elementa), ppm	***Ba***	245	252	309	302
	Co	7,57	5,1	1,82	-1,00 L
	Cr	50,4	44,3	46,6	39,5
	Cu	13100	13200	34200	32300
	Li	63,6 L	70,1 L	63,1 L	68,2 L
	Ni	78,9	68,7	28,3	22,1
	Sr	280	274	367	358
	Zn	21,8	18,3	170	126
	Al	10300	13700	1800	19000
	Fe	94000	102000	15400	14000
	K	12300	17000	13700	17000
	Mg	4250	4760	7640	7170
	Mn	4640	5130	5240	5400
	Ca	33700	53900	34500	54700
	Pb	120000	128000	80300	62000
	Na	126000	155000	172000	186000

Tablica 8. Rezultati dobiveni ICP-OES analizom za uzorke pod rednim brojem 3 i 4



3. G-130, PN=1055



4. G-40, PN=176

	uzorak	3a	3b	4a	4b
γ (elementa), ppm	***Ba***	285	292	300	304
	Co	1,36 L	-0,515 L	2,39 L	1,21 L
	Cr	27,3	25,5	31,7	30,4
	Cu	17900	14400	21400	19800
	Li	63,6 L	69,4 L	67,5 L	71,7 L
	Ni	28,9	26,5	30,5	30,4
	Sr	337	339	350	366
	Zn	14,7	8,16	10,5	4,79
	Al	12600	14700	13900	14800
	Fe	68800	71400	71800	82700
	K	9670	12900	12400	15600
	Mg	4610	4820	4600	4800
	Mn	5220	5510	5280	5400
	Ca	33100	33300	37700	49800
	Pb	39500	39500	242	247
	Na	126000	155000	172000	186000

Tablica 9. Rezultati dobiveni ICP-OES analizom za uzorke pod rednim brojem 5 i 6



5. G-161A, PN=1239



6. G-161B, PN=1239

	uzorak	5a	5b	6a	6b
γ (elementa), ppm	***Ba***	281	300	133	144
	Co	-2,27 L	-3,50 L	1,23 L	-0,203 L
	Cr	27,1	25,1	24,3	22,9
	Cu	71800	59500	455	448
	Li	-2,55 L	0,906 L	59,5 L	67,7 L
	Ni	23,5	18,1	28,6	26,8
	Sr	361	353	201	208
	Zn	229	185	12,4	7,13
	Al	11100	14400	8640	11900
	Fe	6300	7000	108000	124000
	K	11100	11100	9380	12400
	Mg	3730	4200	2340	2510
	Mn	5590	6220	2430	2600
	Ca	34700	52000	22400	51100
	Pb	5850	5470	126000	121000
	Na	212000	210000	99400	125000

Tablica 10. Rezultati dobiveni ICP-OES analizom za uzorke pod rednim brojem 7, 8 i 9



7. G-194, PN=1403



8. G-167B, PN=1275

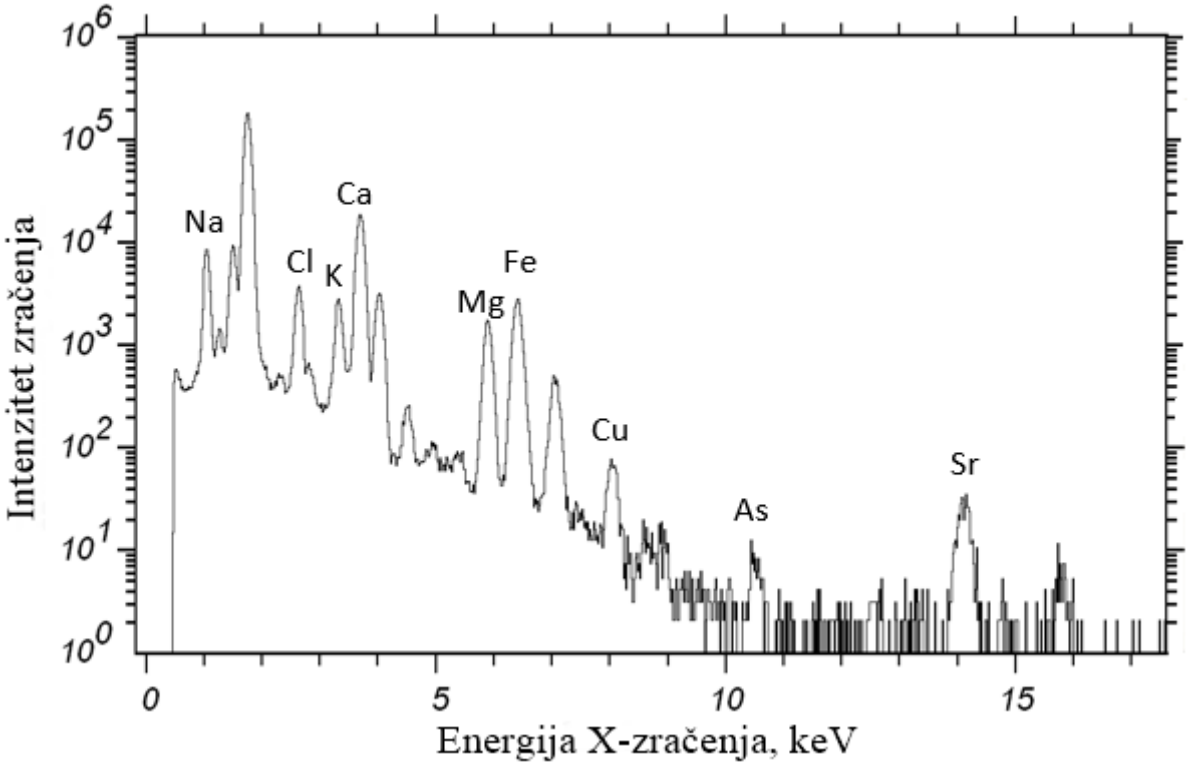


9. G-193, PN=1326

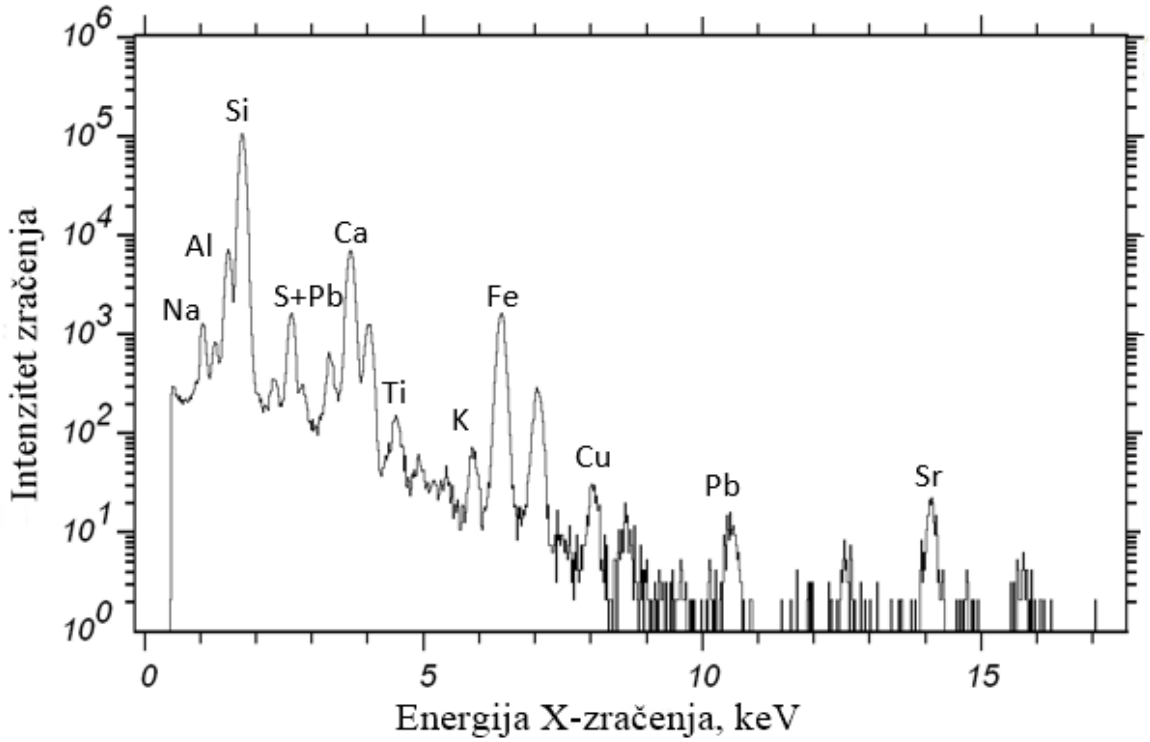
	uzorak	7a	7b	8a	8b	9a	9b
γ (elementa), ppm	***Ba***	331	359	143	162	334	325
	Co	24,2	20,1	-2,82 L	-3,87 L	17,1	9,82
	Cr	123	112	60,4	56,1	103	77,7
	Cu	182	188	605	650	276	248
	Li	64,1 L	77,5	58,6 L	70,4 L	69,2 L	71,8
	Ni	96,8	86,2	22	20,3	68,2	49,7
	Sr	291	297	158	158	263	218
	Zn	34,1	36,1	1,19	2,65	31,9	30,8
	Al	40100	54800	11400	17100	39600	37300
	Fe	45900	52300	48900	54200	41800	34300
	K	15200	17300	11300	15300	17400	14900
	Mg	20500	25500	1660	1860	14400	12500
	Mn	825	924	1730	1880	1170	1040
	Ca	24900	393000	22300	31900	26800	31100
	Pb	117000	1150000	124000	124000	122000	106000
	Na	21500	428000	43900	64900	31500	35700

4.2. Prikaz spektara dobivenih PIXE metodom

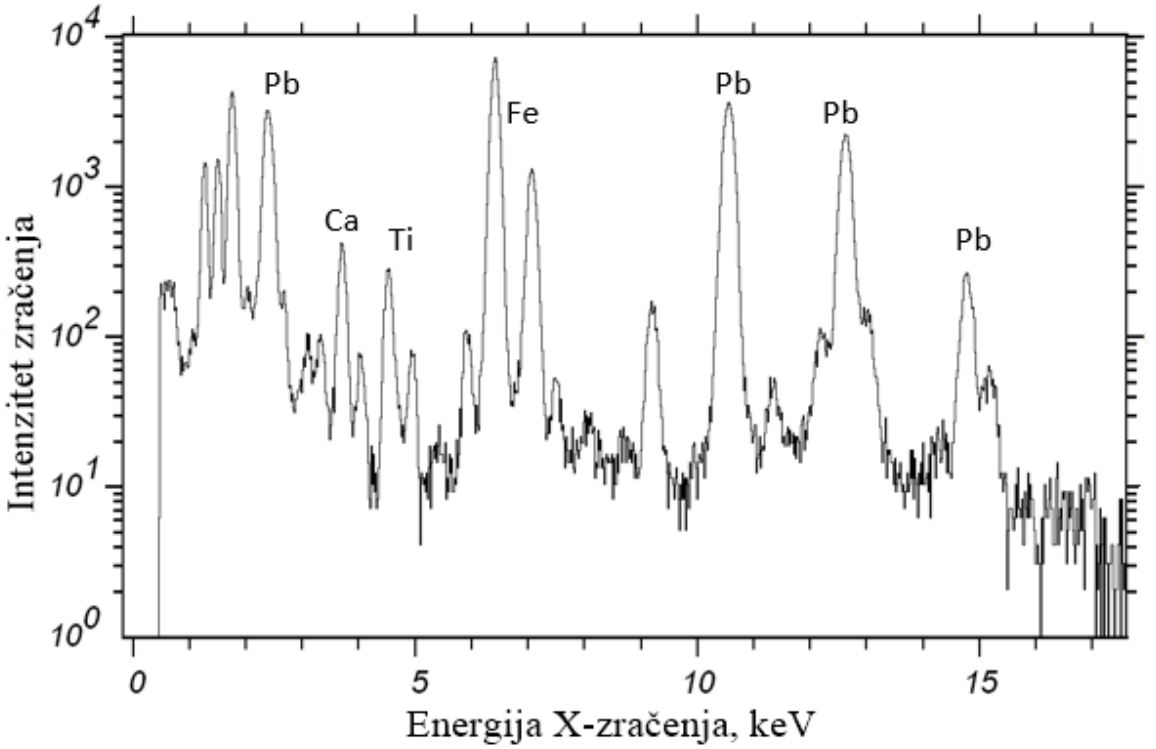
Za rezultat spektroskopije PIXE dobiveni su spektri elemenata za svaki uzorak. Na Slikama 15-18 prikazani su karakteristični spektri za uzorke 1-4 kao primjeri spektara koji su korišteni za analizu uzoraka. Na navedenim slikama X-os prikazuje energiju rendgenskog zračenja u keV-ima, a Y-os je sakupljeni intenzitet zračenja. Na slikama se vide karakteristične linije za pojedine elemente koje se koriste za identifikaciju elemenata i kvantitativnu analizu, tj. određivanje koncentracija pojedinih elemenata u uzorcima, čije su vrijednosti naznačene u Tablicama 11-15. Za kvantitativnu analizu spektara korišten je program za obradu PIXE spektara, tzv. GUPIXWIN program razvijen na Sveučilištu Guelph u Kanadi.



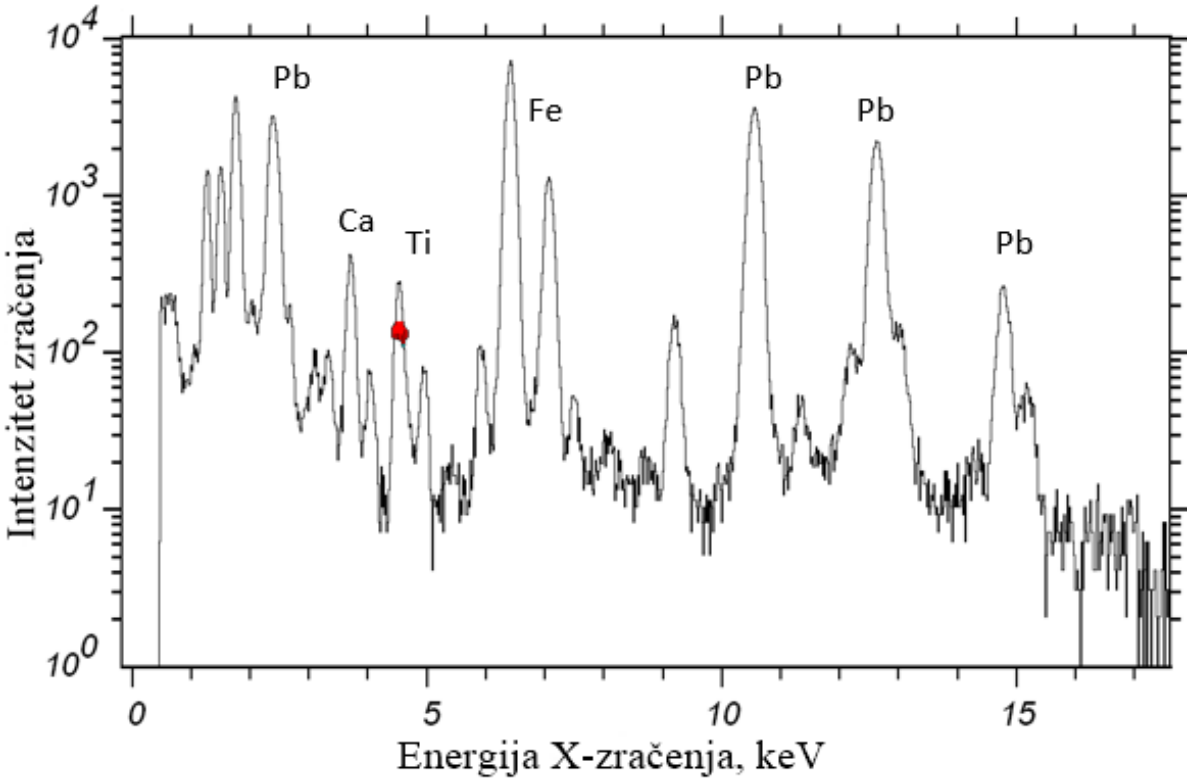
Slika 15. Spektar uzorka pod rednim brojem 1



Slika 16. Spektar uzorka pod rednim brojem 2



Slika 17. Spektar uzorka pod rednim brojem 3



Slika 18. Spektar uzorka pod rednim brojem 4

4.3. Rezultati spektroskopije PIXE

Tablice 11-15 prikazuju koncentracije elemenata dobivene spektroskopijom PIXE. Uzorci 3, 8 i 10 analizirani su na više mjesta, stoga su rezultati prikazani za svaki pojedinačni fokus. Može se primijetiti kako koncentracije elemenata u istom uzorku imaju velika odstupanja, a uspoređujući uzorke međusobno odstupanja su još veća. Najzastupljeniji elementi su Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu i Pb, a ovisno o uzorcima koncentracije tih elemenata variraju od nekoliko stotina do nekoliko desetina tisuća ppm. Slabo su zastupljeni elementi Ni, Zn, Sr i Cr, a u nekoliko uzoraka detektirano je i Ag, Co, Cd i Sn.

Tablica 11. Rezultati dobiveni spektroskopijom PIXE za uzorke pod rednim brojem 1, 2, 4 i 5

					
		1. G-7, PN=36	***2. G-141, PN=1127***	***4. G-35, PN=407***	***5. G-197, PN=1459***
γ (elementa), ppm	***Na***	51184	12740	17369	2173
	Mg	3132	3287	5908	6301
	Al	18368	26295	15642	72178
	Si	354213	387092	278019	325942
	P	-	-	34527	9306
	S	607	1227	2006	-
	Cl	12907	11959	10545	-
	K	9106	3370	7134	1363
	Ca	69520	51306	89781	68458
	Ti	662	691	1526	3278
	Mn	2935	184	10561	589
	Fe	4105	4833	69287	20278
	Cu	122	91	3781	138
	As	26	-	-	-
	Sr	462	587	1110	361
	Zr	70	-	-	246
	Cr	-	-	-	264
	Zn	-	-	274	-
	Pb	-	229	816	390

Tablica 12. Rezultati dobiveni spektroskopijom PIXE za uzorak pod rednim brojem 3



	3. G-179, PN=1344	***žuto-bijela boja***	***crno područje***	***tamnije točke***	***svijetla točka***	***tamno-plava točka***
γ (elementa), ppm	***Na***	-	4338	5690	4082	44454
	Mg	-	54328	99750	10281	4229
	Al	14708	39621	33970	38150	27418
	Si	60224	104634	103386	92891	338407
	S	-	-	-	-	1674
	Cl	-	-	-	-	11810
	K	-	4322	2328	6896	8709
	Ca	34973	20617	15224	35374	61509
	Ti	1268	10724	6517	6305	599
	Mn	-	1600	2052	-	4424
	Fe	7231	100503	149915	34873	7631
	Cu	257	241	-	201	2030
	Cr	-	-	2362	-	81
	Sr	-	-	-	-	493
	Zn	-	-	-	-	74
	Ni	-	468	456	-	-
	P	29321	3382	20080	7048	8076
	Sn	139341	-	-	-	-
	Pb	494649	379554	241360	531220	5608

Tablica 13. Rezultati dobiveni spektroskopijom PIXE za uzorke pod rednim brojem 6, 7 i 9



6. G-82, PN=846



7. G-133, PN=1459



9. G-127, PN=1047

γ (elementa), ppm	***Na***	2370	30036	51687
	Mg	11595	6707	5604
	Al	55628	22810	17528
	Si	280317	239485	318360
	P	17990	55737	21427
	Cl	1611	10654	13606
	K	3588	5141	7659
	Ca	91116	70794	63086
	Ti	5909	1143	951
	Cr	631	1305	-
	Mn	1601	-	3550
	Fe	60954	48670	8094
	Cu	456	500	12642
	As	-	1131	-
	Sr	958	-	447
	Zn	-	-	68
	Pb	1214	74577	11016
	Zr	2431	-	-

Tablica 14. Rezultati dobiveni spektroskopijom PIXE za uzorak pod rednim brojem 8



8. G-194, PN=1403		***žuta površina***	***izvan žutog***	***žuta crta***
γ (elementa), ppm	Na	70669	9823	35331
	Mg	5215	6052	4594
	Al	16777	58690	19128
	Si	319129	255066	244000
	S	1140	-	-
	Cl	12106	15278	9119
	K	28060	22456	5287
	Ca	55621	69868	40209
	Ti	756	1770	1245
	Mn	674	8269	3220
	Fe	38051	14916	7322
	Cu	189	164	296
	Cr	-	218	204
	Sr	396	1531	-
	Zn	-	180	-
	Ag	-	-	3314
	P	1167	48255	9515
	Sn	-	653423147	38819
	Pb	561		201568

Tablica 15. Rezultati dobiveni spektroskopijom PIXE za uzorke pod rednim brojem 10 i 11



10. G-100, PN=729



11. G-103, PN=833

γ (elementa), ppm		bijela crta	tamno područje	svijetlo područje	
	Na	-	-	4367	56568
	Mg	-	-	7814	3963
	Al	5172	3395	35175	12421
	Si	43525	7721	73722	340954
	P	45235	38828	15001	4325
	S	-	-	-	1522
	Cl	15943	17320	-	13676
	K	-	-	8449	6464
	Ca	38908	42018	26838	55696
	Ti	847	-	11449	915
	Mn	1236	-	682	5759
	Fe	6783	10974	45685	15836
	Cu	744	2722	430	1715
	Ag	-	-	6643	-
	Sr	-	-	-	377
	Cd	-	-	9776	1958
	Sn	24373	-	-	6497
	Ni	-	-	-	93
	Co	-	-	-	1465
	Zn	-	-	-	77
	Pb	612248	568113	531636	3233

Uspoređujući rezultate obje analize može se uočiti kako su elementi Na, Mg, Al, K, Ca, Mn, Fe, Cu i Pb najzastupljeniji u svih 20 uzoraka, iako su koncentracije dobivene destruktivnom metodom analize veće od onih dobivenih nedestruktivnom metodom analize, uzimajući u obzir da se radi o području "dijelova na milijun" (ppm). Gotovo svi uzorci perli analiziranih spektroskopijom PIXE, sadrže Na, Ca i Si koji su i definicijski osnovni sastav stakla. Detekcija ostalih elemenata potječe od raznovrsnih boja i šara na perlama, pa primjerice crna boja može potjecati od smjese mangana, kobalta i željeza, dok smeđa boja potječe od sumpora. Uzimajući u obzir pojavu velikog broja različitih elemenata u sastavu perli, pretpostavlja se da su perle rađene od više vrsta stakla, odnosno staklene paste koja se dobija mrvljenjem različitih vrsta stakla te njihovim povezivanjem gumi arabikom i vodom.

5. ZAKLJUČCI

* U analiziranim uzorcima najzastupljeniji elementi su: Na, Mg, Al, K, Ca, Mn, Fe, Cu i Pb. Koncentracije navedenih elemenata variraju od nekoliko stotina do nekoliko desetina tisuća ppm. Vrijednosti se razlikuju ovisno o sprovedenoj metodi analize.
* Usporedne vrijednosti koncentracija dvaju proba uzoraka dobivenih ICP-OES metodom analize vrlo malo međusobno odstupaju, pa se može zaključiti kako je navedena metoda pogodna za određivanje elemenata u tragovima.
* Vrijednosti koncentracija dobivenih spektroskopijom PIXE najveće su za prethodno navedene najzastupljenije elemente, ali se u odnosu na ICP-OES metodu veoma razlikuju.
* Obje metode su veoma precizne i točne, no nedestruktivna metoda analize je više preferirana jer ne zahtjeva razaranje uzorka i uzorkovanje te omogućuje analizu uzorka na više različitih fokusnih područja.
* S obzirom na velik broj različitih elemenata koji se nalaze u uzorku može se zaključiti da su arheološke staklene perle rađene od više vrsta stakla, odnosno staklene paste - različitog smrvljenog stakla, oblikovanog i spojenog uz smjesu gumi arabike i vode.

6. LITERATURA

1. Chemistry Encyclopedia, Glass, April 2015.
http://www.chemistryexplained.com/Ge-Hy/Glass.html (pristup 5. kolovoza 2015).

2. Hrvatska enciklopedija, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Staklo.
http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=57714 (pristup 8. kolovoza 2015).

3. Harden, D. B., Singer, C. et al. A History of Technology, **2** (1956), 311-346; Pfaender, H. G., Schott Guide to Glass, revised and expanded by Hubert Schroeder, 2nd Edition, Chapman & Hall, London, 1996.

4. Moorey, P. R. S., Ancient Mesopotamian materials and industries, Oxford University, 1994.

5. Stern, E. M., Roman Mould-blown Glass, The Toledo Museum of Art, Rome, Italy, 1995.

6. Wilson, J. G., Fiske J., The National Cyclopaedia of American Biography: Owens, M. J., 2013, str. 234-237.

7. Helmenstine, A. M. , Coloured Glass Processes.
http://chemistry.about.com/cs/inorganic/a/aa032503a.htm (pristup kolovoz 2015.)

8. Dubin, I. S., The History of Beads: from 30,000 B.C. to the Present, Harry N. Abrams, Inc., New York, 1987.

9. Esarey, D., Another Kind of Beads: A Forgotten Industry of the North American Colonial Period, Unpublished Ph.D. dissertation, Department of Anthropology, University of North Carolina at Chapel Hill, 2013.

10. Smith, J., An Examination of Historic Trade, American Archaeology, **18** (2014).

11. Kent, B. C., Susquehanna's Indians, Anthropological Series, Commonwealth of Pennsylvania, The Pennsylvania Historical and Museum Commission, Harrisburg, 1993.

12. Kidd, K. E., Kidd, M. A., A Classification system for glass beads for the use of field archaeologists, Canadian Historic Sites: Occasional papers in Archaeology and History 1,1970., str 45-89.

13. Desnica, V., Instrumentalna analiza, skripta, Sveučilište u Zagrebu, **1**(2012), 7-9.

14. Ašperger, D., Nedestruktivne metode kemijske analize u umjetnosti i arheologiji, pdf prezentacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2014/2015.

15. Keller, R., Mermet, J.-M., Otto, M., Valcarcel, M., Widmer, H. M., Analytical Chemistry: A modern approach to analytical science, Wiley-VCH, Weinheim, 2004., str 41-54.

16. Grøn, C., Bjerre Hansen, J., Magnusson, B., Nordbotten, A., Krysell, M., Jebjerg Andersen, K., Lund, U., Uncertainty for sampling – A Nodrest handbook for sampling planners on sampling quality assurance and uncertainty estimation, Nordic Innovation Centre, Oslo, 2007.

17. Eurachem/EURALAB/CITAC/Nordest/AMC Guide: Measurement uncertainty arising from sampling: A guide to methods and approaches, u: Ramsey, M. H., Ellison, S. L. R., 2007.

18. EPA, Guidance on choosing a sampling design for environmental data collection, 2002. http://www.epa.gov/quality/qa_docs.html (pristup kolovoz 2015)

19. Kaštelan-Macan, M., Medić-Šarić, M., Turina, S., Plošna kromatografija, Farmaceutsko-biokemijski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2006., str 85-102.

20. Kaštelan-Macan, M., Kemijska analiza u sustavu kvalitete, Školska knjiga, Zagreb 2003., str 127-151

21. Abu-Samra, A., Steven Morris, J., Koirtyohann, S. R., Analytical Chemistry, **47** (1975) 1475-1477

22. Wang, J., Nakazato, T., Sakaniski, K., Yamada, O., Tao, H., Saito, I., Talanta, **86** (2006) 1584-1590

23. Lamble, K. J., Hill, S. J., Analyst, **123** (1998) 103-133

24. Wang, J., Nakazato, T., Sakanishi, K., Yamada, O., Tao, H., Saito, I., Talanta, **68** (2006) 1584-1590

25. Machado, M. D., Soares, E. V., Soares, H. M. V. M., Journal of Hazardous Material, **184** (2010) 357-363

26. Ilander, A., Väisänen, A., Ultrasonics Sonochemistry, **16** (2009) 763-768

27. Mester, Z., Angelone, M., Brunori, C., Cremisini, C., Muntau, H., Morabito, R., Analytica Chimica Acta, **395** (1999) 157-163

28. Laban, K. L., Atkin, B. P., International Journal of Coal Geology, **41** (1999) 351-369

29. Nóbrega, J. A., Trevizan, L. C., Araújo, G. C. L., Nogueira, A. R. A., Spectrochimica Acta Part B, **57** (2002) 1855-1876

30. Soylak, M., Tuzen, M., Souza, A. S., Korn, M. G. A., Ferreira, S. L. C., Journal of Hazardous Materials, **149** (2007) 264-268

31. Sandroni, V., Msmith, C. M., Analytica Chimica Acta**, 468** (2002) 335-344

32. Antes, F. G., Duarte, F. A., Mesko, M. F., Nunes, M. A. G., Pereira, V. A., Muller, E. I., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Talanta, **83** (2010) 364-369

33. EPA Method 3052, Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices, 1996

34. Baernnthaler, G., Zicshka, M., Haraldsson, C., Obernberger, I., Biomass and Bioenergy, **30** (2006) 983-998

35. Wu, S., Zhao, Y.-H., Feng, X., Journal of Analytical Atomic Spectrometry, **11** (1996) 287-296

36. Yafa, C., Farmer, J. G., Analytica Chimica Acta, **462** (2002) 59-72

37. Lamble, K. J., Hill, S. J., Analyst, **123** (1998) 103-133

38. Sastre, J., Sahuquillo, A., Vidal, M., Rauret, G., Analytica Chemica Acta, **462** (2002) 59-72

39. Tiwari, M. K., Singh, A. K., Sawhney, K. J. S., Analytical Sciences, **21** (2005) 143-147

40. Wang, J., Nakazato, T., Sakanishi, K., Yamada, O., Tao, H., Saito, I., Talanta, **68** (2006) 1584-1590

41. Koukouzas, N., Ketikidis, C., Itskos, G., Fuel Processing Technology, **92** (2011) 441-446

42. Laban, K. L., Atkin, B. P., International Journal of Coal Geology, **41** (1999) 351-369

43. Ilander, A., Väisänen, A., Ultrasonics Sonochemistry, **16** (2009) 763-768

44. Skoog, D. A., Holler F. J., West, D. M., Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1999., str 595.

45. Brusca, L., Bellomo, S., Laboratorio elementi in tracce, Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Palermo.
http://www.pa.ingv.it/laboratori/tracce/elementi.html (pristup kolovoz 2015.)

46. Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., Principles of Instrumental Analysis, fifth edition, 1997.
Rouessac, F., Rouessac, A., Chemical Analysis, Modern Instrumentation Methods and Techniques, second edition, Wiley, 2007.

47. Bošnjak, Ž. M., Utjecaj kemijskog vezanja na omjer intenziteta Kβ/Kα X-zračenja Cr i Mn za ionizaciju s protonima energije MeV, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet Svečilišta u Zagrebu, Zagreb, Travanj 1999., str. 1-6.

48. Sudić, I., Pretražna mikroskopija transmitiranih iona pomoću plinskog detektora, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet Svečilišta u Zagrebu, Zagreb, veljača 2014., str 1-3, 15-26.

49. Fazinić, S., Ionski snopovi i arheometrija, Radionica: Primjena spektralnih i difrakcijskih metoda u geologiji i arheologiji, Institut Ruđer Bošković, Zagreb, srpanj 2012.

POPIS SLIKA

Slika 1. Kemijske i fizikalne analitičke tehnike čija kombinacija omogućuje potpunu karakterizaciju arheoloških objekata 9
Slika 2. Induktivno spregnuti plazma izvor 13
Slika 3. Shematski prikaz ICP atomskog emisijskog spekrometra s osnovnim dijelovima instrumenta 14
Slika 4. Produkti koji nastaju međudjelovanjem ionskog snopa i mete 16
Slika 5. Shema eksperimentalne linije ionske mikroprobe 17
Slika 6. Eksperimentalna komora na ionskoj mikroprobi 18
Slika 7. Uređaj za mikrovalnu digestiju 27
Slika 8. ICP-OES za analizu elemenata u tragovima 28
Slika 9. ICP-OES za analizu elemenata u tragovima, desno: Auto sampler ASX-260, CETAC .. 28
Slika 10. Shematski prikaz akceleracijskog sustava 29
Slika 11. Akcelerator 1.0 MV Tandetron 29
Slika 12. Usitnjeni uzorci perli mase ~ 1,20 g 30
Slika 13. Odvage uzoraka perli u aluminijskim lađicama 30
Slika 14. Odfiltrirane otopine uzoraka u staklenim odmjernim tikvicama od 50 mL 31
Slika 15. Spektar uzorka pod rednim brojem 1 40
Slika 16. Spektar uzorka pod rednim brojem 2 41
Slika 17. Spektar uzorka pod rednim brojem 3 41
Slika 18. Spektar uzorka pod rednim brojem 4 42

POPIS TABLICA

Tablica 1. Elementi u staklu i boja kojom bojaju staklo 6
Tablica 2. Popis perli predviđenih za destruktivnu metodu analize 21
Tablica 3. Popis perli predviđenih za nedestruktivnu metodu analize 23
Tablica 4. Popis odvage uzoraka predviđenih za destruktivnu metodu analize 26
Tablica 5. Korištena metoda mikrovalne digestije 32
Tablica 6. Položaj plazme i koncentracija standardnih otopina za određene skupine elemenata.. 33
Tablica 7. Rezultati dobiveni ICP-OES analizom za uzorke pod rednim brojem 1 i 2 36
Tablica 8. Rezultati dobiveni ICP-OES analizom za uzorke pod rednim brojem 3 i 4 37
Tablica 9. Rezultati dobiveni ICP-OES analizom za uzorke pod rednim brojem 5 i 6 38
Tablica 10. Rezultati dobiveni ICP-OES analizom za uzorke pod rednim brojem 7, 8 i 9 39
Tablica 11. Rezultati dobiveni spektroskopijom PIXE za uzorke pod rednim brojem 1, 2, 4 i 5 . 43
Tablica 12. Rezultati dobiveni spektroskopijom PIXE za uzorak pod rednim brojem 3 44
Tablica 13. Rezultati dobiveni spektroskopijom PIXE za uzorke pod rednim brojem 6, 7 i 9 45
Tablica 14. Rezultati dobiveni spektroskopijom PIXE za uzorak pod rednim brojem 8 46
Tablica 15. Rezultati dobiveni spektroskopijom PIXE za uzorke pod rednim brojem 10 i 11 47

7. ŽIVOTOPIS

Sena Jorgić rođena je 8. veljače 1993. godine u Puli. Završila je osnovnu školu Centar, a 2011. godine maturirala u gimnaziji Pula na općem smjeru. Iste godine upisuje preddiplomski studij Primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Za vrijeme fakultetskog obrazovanja odradila je praksu u Centralnom kemijsko-tehnološkom laboratoriju udruge HEP d.d. U travnju 2015. godine volontirala je kod profesorice Danijele Ašperger na Festivalu znanosti na temu radionice „Čokolada = valovi užitka“.