

## НЕДЕСТРУКТИВНО ИСПИТИВАЊЕ АРХИВСКЕ ГРАЂЕ ИЗ XIX ВЕКА ПОРТАБЛ X-ФЛУОРЕСЦЕНТНИМ СПЕКТРОМЕТРОМ

**Анстракт:** Уређај којим су вршена мерења је ручни *Thermo Niton XRF* анализатор. Коришћена архивска грађа је из XIX века и налази се у Државном архиву Србије. Поред описа документа стоји и фотографија која показује место на коме се вршило упуцавање, као и кратак опис.

86

У раду су испитивани мастило и печат на документу из 1838. године, што представља само мањи део једног већег пројекта.

На основу испитивања можемо да закључимо да је мастило које се користило у архивским документима одговарајућег хемијског садржаја за које се претпоставља да је коришћено у том периоду, тако да ова метода може дати свој допринос (заједно са другим методама) за утврђивање аутентичности документа.

XRF метода има следеће особине:

- недеструктивна метода (не уништава ни узорак ни анализирани предмет),
- велика осетљивост на мале количине узорка;
- истовремена детекција већине хемијских елемената;
- у року од двадесетак секунди на лицу места се добијају резултати испитивања, чиме се добија велика уштеда у времену и трошковима у односу на лабораторијску анализу.

**Кључне речи:** *XRF анализатор, недеструктивна метода, детекција, анализа, архивска грађа*

Ово истраживање имало је за циљ да се архивска грађа из XIX века испита помоћу X-флуоресцентног спектрометра. Архивска грађа из Државног архива Србије заштићена је законом као нешто што се трајно чува и не може да се уништава, јер представља национално благо Републике Србије. Због тога је изабрана XRF метода анализе која има следеће особине:

- недеструктивна метода (не уништава ни узорак ни анализирани предмет);
- велика осетљивост на мале количине узорка,
- истовремена детекција већине хемијских елемената;
- користи се у индустрији око 40 година;

<sup>1</sup> дипломирани инжењер, архивист, [goran.sudimac@gmail.com](mailto:goran.sudimac@gmail.com).

- еколошки је прихватљива јер не ствара никакав отпад и не захтева посебне услове у одржавању опреме;
- у року од двадесетак секунди на лицу места се добијају резултати испитивања, чиме се постиже велика уштеда у времену и трошковима у односу на лабораторијску анализу.

У договору са Државним архивом Србије архивска грађа је испитивана у просторији Државног архива Србије у Карнегијевој 2, на првом спрату, у сали број 28. Архивска грађа која се користила у испитивању је из XIX века (документа Министарства просвете из 1838. године).

На документима су XRF методом вршена испитивања мастила и печата.

На основу добијених резултата мерења направљени су таблица и графикон за узете узорке, а поред узорка је стављена и фотографија документа са архивском сигнатуром и описом шта је узорак мерења.

У узорцима, поред осталих елемената, има и олова и живе који представљају потенцијалну опасност по здравље корисника грађе. Међутим, због строгих правила у коришћењу грађе, тј. употребе заштитних рукавица и маски за лице, у Државном архиву Србије до сада није забележен ниједан случај тровања.

Поређењем добијених резултата са доступним подацима о врсти мастила које се користило у то време може се закључити да су анализирана документа писана мастилом из тог периода. То значи да је на овај начин утврђено да мастило одговара периоду у коме су документи настали.

## АНАЛИЗИРАНИ АРХИВСКИ МАТЕРИЈАЛ

### Државни архив Србије

Анализирана архивска грађа чува се у Државном архиву Србије. Ова установа је државна институција која чува и штити архивску грађу насталу радом државних органа и институција Србије од настанка државе до краја 1918. године, архивску грађу из времена Другог светског рата и послератног периода, као и личне и породичне фондове и збирке.

Идеја о оснивању институције која би сакупљала и чувала документа настала радом државних органа у Србији први пут је изнета у јавност 1847. године. Неколико деценија касније, 2/14. децембра 1898. године донет је закон о Државној архиви под називом Државна Архива Краљевине Србије која је са радом започела 1900. године. Оснивачи су били Јован Н. Ивковић, др Михаило Гавриловић, Миленко Ранчић и М. К. Борисављевић.

Током постојања, његов назив мењан је више пута: од 1900. до 1918. године носио је име Државна архива Краљевине Србије, од 1918. до 1945. Државна архива, од 1945. до 1948. Државна архива Федеративне Народне Републике Југославије, од 1948. до 1958. Државна архива Народне Републике Србије, а од 1958. до 1969. Државни архив НР Србије. Назив Архив Србије добио је 1969. године. Архив Србије, одлуком Владе од 2. фебруара 2021. године, мења назив у Државни архив Србије.

Од оснивања, документи су сакупљани преузимање грађе од државних органа и институција, путем откупа или поклонима. Један део је нестао у вихору ратова. Државни архив Србије данас чува око тринаест хиљада дужних метара докумената, разврстаних у преко седам стотина фондова и збирки.

Према времену настанка, целокупна архивска грађа подељена је на две основне целине – стари и нови период.

Стари период углавном обухвата архивску грађу насталу до краја 1918. године, а нови архивску грађу из времена Другог светског рата и периода након рата, као и грађу задружних организација чији документи потичу са краја 19. и почетка 20. века.

## Папир

88

Реч „папир” потиче од папируса, материјала који је као подлога за писање претходио папиру. У том облику, с мањим или већим модификацијама, овај израз се задржао у многим светским језицима: the paper, le papier, das papier, papirus... Код нас се равноправно користи и израз хартија који потиче од старогрчке речи *χαρτος*. Први папир изумели су Кинези 105. године нове ере. Кинез Кај Лун, дворјанин кинеског цара Ву Дија, коме се приписује откриће папира, као сировину за производњу користио је конопљу и лан, а затим влакна добијена од старих крпа, конопца и других материјала. Све је прво кувао са кречом, а потом туцао у авану да би ослободио појединачна влакна. Од влакана, која је испирао у речној води, правио је ретку кашу, сипао је на сита од бамбусових штапића и свилених конаца, а лист је формирао тако што је сито покретао као да сеје брашно. Потом га је сушио на сунцу или загрејаној подлози. Више листова је слагао и пресовао у дрвеним пресама. Затим је влакна повезивао лепком (од биљне гуме или скроба), мажући листове четком или их потапајући, да би их, на крају, глачао слономом кости, чиме су постајали равнији и сјајнији.<sup>2</sup>

## Угљеникова мастила

Најстарији сачувани подаци говоре да су се међу првим средствима за писање користила мастила на бази угљеника. Позната су и под називима тушеви, кинеска или индијска мастила.

Угљеник се добијао из неколико извора. Пре свега се користила чађ која је сакупљана изнад свеће или лампе на уље или петролеј. У другом случају било је важно очистити чађ од трагова уља који су онемогућавали дисперговање честица у течностима. Веома заступљени извор угљеника било је и спрашено угљенисано дрво или слама. За прикупљање чађи од угљенисане коже, смоле или других органских материја, користиле су се специјалне пећи.

Стари калиграфи су правили густу пасту од чађи и везива и сушили је у облику штапића. Писали су тако што су тврде угљене штапиће трљали у мало воде у каменим мастионицама.

<sup>2</sup> Радмила Петровић, *Превентивна конзервација архивске и библиотеке грађе*, Београд 2015, 18.

### Танинска мастила

Танинска мастила почињу да се користе у 11. веку. Првобитно су настала због потребе да се побољшају неке особине угљеникових мастила (као што је, између осталог, недовољно продирање у подлогу). Наиме, примећено је да се додавањем малих количина растворног феросулфата ( $\text{FeSO}_4$ ) угљеникова мастила боље везују за влакнасту структуру подлоге. Феросулфат, међутим, временом прелази у оксид гвожђа (боје рђе), што је давало ружну боју угљениковом мастилу.

Овај проблем је превазиђен после открића да феросулфат са танинском киселином даје црни талог.

### Печат

Печат, или матрица печата је, пре свега, предмет којим се печатирају исправе, дипломе, писма, различите пошиљке. Најчешће има облик металне или гумене плочице причвршћене за дрвену дршку. У плочицу је угравиран натпис, потпис, иницијал, фигура, симбол или грб. Истовремено, печатом се назива и отисак печатног знака у пластичној материји: глини, воску, смоли, печатном воску или металу.

89

### ПРИНЦИП РАДА ПОРТАБЛ X-ФЛУОРЕСЦЕНТНОГ СПЕКТРОМЕТРА (XRF)<sup>3</sup>

Да бисмо разумели како ради флуоресценција са рендгенским зрацима, неопходно је основно разумевање структуре атома. Језгро атома, или нуклеус, састоји се од позитивно наелектрисаних честица (протони) и електрично неутралних честица (неутрони). Око језгра круже негативно наелектрисани електрони који се могу налазити у различитим орбиталама званим љуске које се означавају словима К, L, M, N, O, P, Q или бројевима 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7.

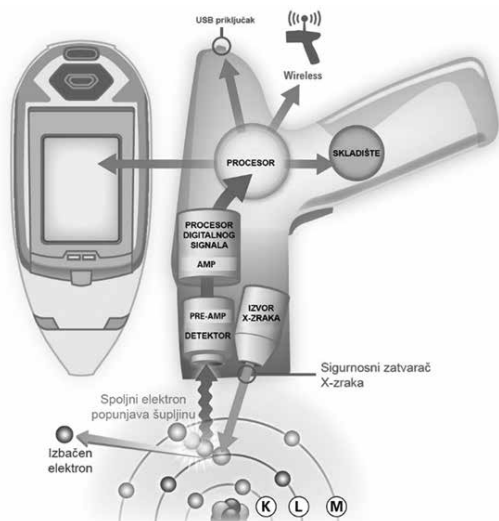
Електрони К љуске су најниже енергије (дакле, веза са нуклеусом је највећа). Електрони L љуске, M љуске, и тако даље, веће су енергије и зато нису тако чврсто везани за нуклеус. X-зраци чине део електромагнетног зрачења (ЕМ) спектра и имају сличности са другим облицима ЕМ зрачења, као што су инфрацрвени и радио-таласи.

Због своје високе енергије X-зраци могу да избаце електроне из орбитале атома. Ово зрачење може да настане у инструменту помоћу извора рендгенског зрачења или рендгенске цеви или као зрачење емитовано природним распадом радиоактивног изотопа. Када је електрон избачен из своје љуске, празнина се попуњава електроном из љуске вишег енергетског нивоа. Када електрон спољне љуске скочи на унутрашњу љуску, потребно је мање енергије да би се одржала та нижа енергетска орбитала, а тако преосталу енергију атом емитује као карактеристичан рендгенски зрак. Ти рендгенски снимци се анализирају помоћу детектора унутар XRF анализатора.

На пример, када се избаци електрон К љуске, један електрон L љуске скочи на његово место и ствара накнадно празнину у L љусци. Слично томе, празнина

<sup>3</sup> *X-ray fluorescence* – рендгенска флуоресцентна анализа

L љуске је попуњена електроном M љуске, са истовременом емисијом карактеристичног L X-зрака тог елемента. Овај процес се наставља на спољашње љуске на такав начин да када се јављају K X-зраци генеришу се и L, M, N (и тако даље) рендгенски зраци. Процес побуђивања за један X-зрак високе енергије, праћен емисијом карактеристичних нискоенергетских рендгенских зрака, назива се рендгенска флуоресценција. Сваки елемент у периодном систему има јединствени карактеристичан спектар флуоресценције рендгенских зрака (нешто попут отиска прста). Ови јединствени рендгенски зраци се детектују у ручном анализатору, мерећи и енергију улазног сигнала (који идентификује елемент), и број рендгенских догађаја откривених током времена на тој одређеној енергији (која дефинише концентрацију елемента унутар узорка). Сваки рендгенски зрак који се одбије од озраченог узрока је специфичан за сваки елемент периодног система. Елементи попут хрома (Cr), гвожђа (Fe) или никла (Ni), имају сваки за себе јединствен рендгенски зрак и његова процентуална концентрација у узорку може се израчунати помоћу интерног компјутера у инструменту.



Слика 1 – Шематизован приказ рада уређаја

У случају одређивања квалитета легуре анализатор, када одреди основни састав, упућује на библиотеку у бази легура да би се добила специфична оцена информације за узорак. Информације добијене мерењем могу се чувати за будућу референцу, укључујући преузимање на компјутеру (Слика 1). Резултати се увек могу проверити увидом у спектар настао из узорка.<sup>4</sup>

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ПОСТУПАК

Сва XRF испитивања су вршена у просторијама Државног архива Србије. Коришћени XRF анализатор је модел *Thermo Niton portable XRF*. По-

ступак XRF анализе је био следећи: узорци су пажљиво постављени на платно постављено на под сале број 28. *Thermo Niton XRF* анализатор је радио у *TestAll* моду, а дужина снимања је била 20 секунди по снимку. Резултати експеримента су дати у виду графике и табеле са подацима. Поред описа документа стоји и фотографија која показује место на коме се вршило упуцавање и кратак опис.

<sup>4</sup> *Screening Consumer Products for Toxic Substances X-ray Fluorescence and Reducing Compliance Risk* August 2009, <https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/Consumer-Products-White-Paper.pdf> (приступљено 27. маја 2024)

## РЕЗУЛТАТИ МЕРЕЊА ДОБИЈЕНИ ПОРТАБЛ XRF АНАЛИЗАТОРОМ

Мерења су почела тако што се прво радило упуцавање подлоге на којој су вршена мерења. Добијени резултати из мерења подлоге служили су за то да се упореде са мерењима која су вршена на документима. Уколико би се мерења подлоге и документа поклапала то би значило да је документ оштећен.

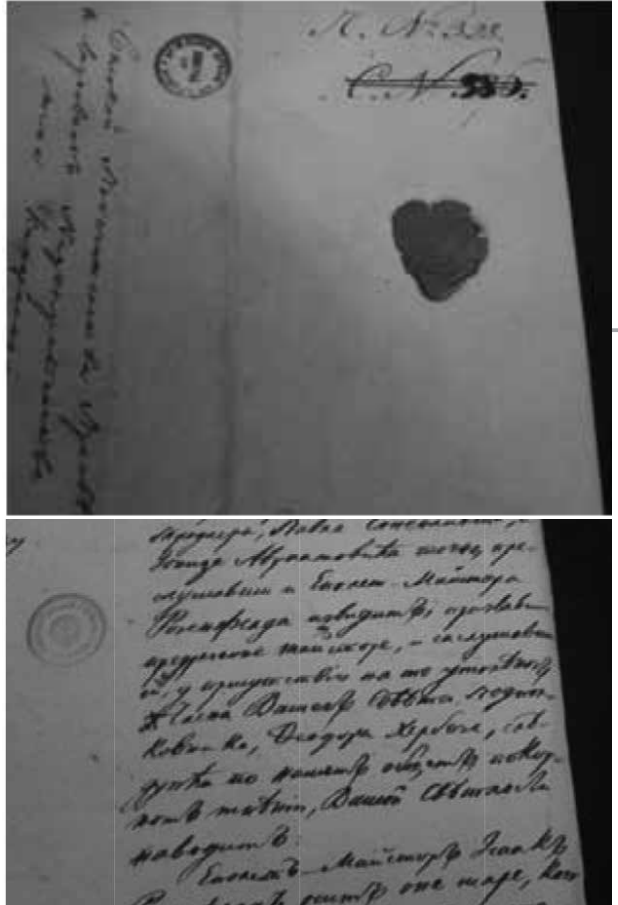
Подлога је под од паркета и црно платно на које се стављала архивска грађа. Време упуцавања је 20 секунди, а сигнатура ДАС, МПС, 1838, N°91.

## ЗАКЉУЧАК

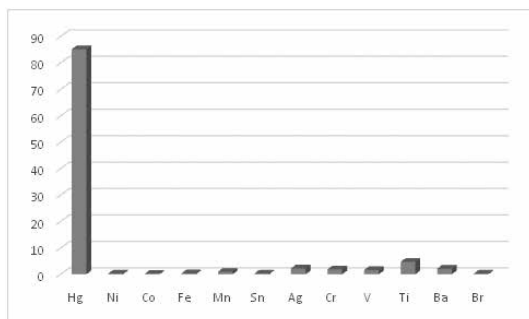
Ово је први пут да се у Државном архиву Србије ради анализа архивске грађе методом XRF анализе. Пошто је XRF неструктивна (не оштећује материјал који се анализира) метода, отвара се широк спектар примене у проучавању архивске грађе.

Посебна предност XRF методе је што може да врши анализу узорка који је у врло танком слоју као што је мастило коришћено приликом писања. Још једна предност XRF методе је брзина добијања резултата која се у конкретним мерењима добијала после двадесет секунди упуцавања.

С обзиром на целокупну архивску грађу коју поседује Државни архив Србије, у овом истраживању је само делимично урађена анализа појединих фондова и збирки, а чији је део представљен у раду. Овим почетним истраживањем отвара се могућност за даља испитивања. Посебно би

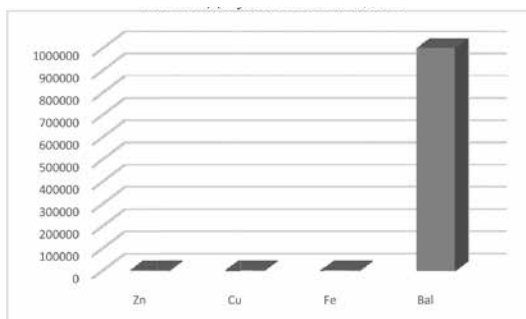


Слика 2 – Документ Министарства просвете из 1838.  
(ферогалотанинско мастило).  
Сигнатура ДАС, МПС, 1838, N°91



Единица	Hg	Ni	Co	Fe	Mn	Sn
%	85.135±0.65 3	0.271±0.05 2	0.209±0.04 2	0.326±0.07 3	0.939±0.10 3	0.281±0.04 9

Ag	Cr	V	Ti	Ba	Br
2.224±0.099	1.873±0.177	1.601±0.313	4.683±0.517	2.128±0.133	0.243±0.135



Единица	Zn	Cu	Fe	Ba
ppm <sup>1</sup>	78.57±19.49	90.44±16.98	406.02±44.95	999167.56±485.91

*Графички и табеларни приказ резултата добијених анализом воиштаног печата на документу из 1838.*

било интересантно урадити свеобухватну анализу архивске грађе која је од непроцењиве вредности а која се чува у каси Државног архива Србије.<sup>5</sup> Ова свеобухватна анализа би помогла у изради реплика историјски вредних документа и њиховој презентацији домаћој и светској јавности. Израдом реплика архивска грађа би се сачувала од даљег оштећења услед употребе.

На основу добијених резултата XRF спектра може се утврдити тачан хемијски састав, тј. садржај хемијских елемената од којих су урађени поједини узорци. Подаци добијени анализом хемијског састава поклапају се са подацима о материјалима коришћеним у том периоду. На основу тих података може се закључити да је Србија пратила тадашње трендове у Европи, што се тиче мастила и печата која су коришћени приликом израде државне документације.

Пред присуства опасних супстанци у архивској грађи, до сада није забележен ниједан случај обољевања у Државном архиву Србије услед коришћења архивске грађе. То може да се објасни малим количинама опасних материја и коришћењем заштитне опреме у виду заштитних рукавица и маски за лице.

## РЕЗИМЕ

Материјал који се користио за израду докумената у 19. веку је различит, са различитим уделом хемијских елемената, од којих су неки веома токсични. Поред значаја утицаја архивске грађе на људско здравље током коришћења и чувања, испитивање садржаја елемената у архивском материјалу може обезбедити сазнања о пореклу, технологији израде и аутентичности историјски важних докумената и допринети бољој заштити и одређивању најадекватнијих услова чувања.

У овом раду је описана анализа два документа из испитивања које је обухватало разне документе из 19. века који се налазе у згради Државног архива Србије: Књиге Министарства просвете из 1838, 1839. и 1842. године, Регистар, Документ из

<sup>5</sup> У каси Државног архива Србије чува се највреднија архивска грађа.



1838. године са ферогалотанинским мастилом, Фонд Министарство просвете 1838. година и др.

Хемијска анализа докумената може се вршити на више начина, различитим инструментима и методама. У овом раду описана је анализа архивске грађе при меном ED-XRF методе (енергетски дисперзивна рендгенска флуоресцентна спектрометрија). Инструмент који је коришћен при анализи је преносни (ручни) XRF спектрометар. Ова метода је погодна за ову врсту испитивања јер нема потребе за претходном припремом узорака, а анализа је веома брза, једноставна и поуздана. Најважније је да се узорци при испитивању не уништавају или оштећују.

Циљ рада је био да се изврши одређивање садржаја елемената недеструктивном XRF методом, анализом добијених спектара. На основу ове XRF анализе доћи ће се до сазнања који материјали су коришћени у изради архивске грађе. Посебна пажња ће бити посвећена одређивању садржаја тешких метала (олова, живе и других).

Поред описа документа стоји и фотографија која показује место на коме се вршило упуцавање и кратак опис.

У Државном архиву Србије урађена су укупно 32 испитивања. Овде су приказани резултати само два испитивања.

У документима су нађени следећи метали: Hg, Ni, Co, Fe, Mn, Sn, Ag, Cr, V, Ti, Ba, Br, Zn, и Cu.

На основу испитивања можемо да закључимо да је мастило које се користило у архивским документима одговарајућег хемијског садржаја за тај период.

## ЛИТЕРАТУРА

- Бијелић, Катарина Лола. *Испитивање унутрашњих зидова зграда портабл x-флуоресцентним спектрометром*, Завршни рад, ТМФ, Београд 2018.
- Онђија, Антоније. *Nuclear and other Instrumental Analytical Techniques in Investigation of Cultural Heritage: Complementarity and Competitivity, in Proceedings from 2nd National Workshop "Nuclear and other Instrumental Methods in Investigation of Cultural Heritage Artefacts – Case Studies"*, pp. 21-27, Belgrade; Serbia, April 16–17, 2007.
- Петровић, Радмила. *Превентивна конзервација архивске и библиотеке грађе*, Београд 2015.

## Интернет

- *Analytical applications of nuclear techniques*, IAEA, 2004. ISBN 92–0–114703–1, [https://www-pub.iaea.org/mtcd/publications/pdf/pub1181\\_web.pdf](https://www-pub.iaea.org/mtcd/publications/pdf/pub1181_web.pdf)
- *Screening Consumer Products for Toxic Substances X-ray Fluorescence and Reducing Compliance Risk* August 2009, <https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/Consumer-Products-White-Paper.pdf>
- *Thermo Scientific NITON® XRF Analyzers*, [http://www.samwells.com/document/NITON/General\\_Brochure\\_0707\\_low.pdf](http://www.samwells.com/document/NITON/General_Brochure_0707_low.pdf)



Goran SUDIMAC

## NON-DESTRUCTIVE EXAMINATION OF ARCHIVAL MATERIAL FROM THE NINETEENTH CENTURY WITH PORTABLE X-FLUORESCENCE SPECTROMETER

### Summary

94

The materials used for creation of documents in the nineteenth century are different with different levels of chemical elements, some of which are very toxic. Besides the importance of an impact of archival material on human health during using and safe-keeping of the documents, examination of the elemental composition of archival material can provide knowledge about the origin, technology of creation, and authenticity of historically important documents, and contribute to better protection of documents and determining of the most adequate conditions for their safe-keeping.

This work describes the analysis of two documents based on the examination that encompassed different documents from the nineteenth century which are kept in the building of the State Archives of Serbia: the Books of the Ministry of Education from 1838, 1839 and 1842, Register, a document from 1838 with iron tannin ink, the Fond of the Ministry of Education 1838, etc.

Chemical analysis of the documents can be performed in several ways with different instruments and methods. This work describes analysis of archival material by using ED-XRF method (energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry). The instrument used in the analysis was portable (handheld) XRF spectrometer. This method is adequate for this kind of examination because the samples need not to be prepared in advance, and the analysis is quick, simple, and reliable. The most important is that the samples are not destroyed nor damaged during examination.

The aim of this work was determining of the content of elements with non-destructive HRF method by analysing gained spectra. Based on this HRF analysis we will gain knowledge which materials were used in creating archival material. Special attention will be given to determining the level of heavy metals (lead, mercury, etc.). Beside the description of the document there is a photograph that shows a place where the utilisation of the spectrometer took place, and a short description.

In the State Archives of Serbia 32 examinations in total were performed. In this work we have presented the results of only two examinations. In the documents, the following metals were found: Hg, Ni, Co, Fe, Mn, Sn, Ag, Cr, V, Ti, Ba, Br, Zn, and Cu. Based on the examination we can conclude that the ink used in archival documents is of an adequate chemical composition for that period.