PŘENOSNÉ PŘÍSTROJE PRO INFRAČERVENOU A RAMANOVU SPEKTROSKOPII

Metodika pro jejich použití v neinvazivním průzkumu malířských děl in situ

Zdeňka Čermáková
Veronika Košařová

Přenosné přístroje pro infračervenou a Ramanovu spektroskopii: metodika pro jejich použití v neinvazivním průzkumu malířských děl *in situ*

RNDr. Zdeňka Čermáková, Ph.D.
Mgr. Veronika Košařová

Akademie výtvarných umění v Praze
Laboratoř ALMA

2015

Metodika je určena:

- specializovaným laboratořím zabývajícím se průzkumem malířských výtvarných děl, a to jak při vysokých školách a dalších výzkumných organizacích v ČR, tak působícím samostatně
- muzeím, galeriím a památkovým institucím se sbírkami malířského umění, které provádějí jejich průzkum nebo o jeho zadávání a parametrech rozhodují

Jména oponentů metodiky:

doc. RNDr. Ivan Němec, Ph.D.
Katedra anorganické chemie,
Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta
Hlavova 8, 128 43 Praha 2

Mgr. Tomáš Kmječ
Katedra fyziky nízkých teplot,
Univerzita Karlova v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta
V Holešovičkách 2, 180 00 Praha 8

Metodika vznikla za podpory projektu **NAKI DF12P01OVV048**

„Nová mobilní zařízení, laboratoř a metodika pro nedestruktivní materiálovou analýzu výtvarného umění v kontextu ochrany kulturního dědictví“

OBSAH

1.	**CÍL METODIKY**	**3**
2.	**POPIS VLASTNÍ METODIKY**	**3**
2.1.	Úvod	3
2.2.	Testované přístroje a použité materiály	6
2.3.	Obecné srovnání laboratorních a přenosných přístrojů	7
2.4.	Testování přenosných přístrojů a srovnání s literaturou	14
2.4.1.	*Přenosná Ramanova spektrometrie*	14
2.4.2.	*Přenosná infračervená spektrometrie*	17
2.5.	Formulace obecného postupu pro praktické využití spektroskopických metod v průzkumu malířských děl	21
2.5.1.	*Ramanova spektrometrie*	22
2.5.2.	*Infračervená spektrometrie*	25
3.	**SROVNÁNÍ NOVOSTI POSTUPŮ**	**28**
4.	**UPLATNĚNÍ METODIKY A EKONOMICKÉ DOPADY**	**29**
5.	**SEZNAM SOUVISEJÍCÍ LITERATURY**	**30**
6.	**SEZNAM PUBLIKACÍ A NEPUBLIKOVANÝCH ZPRÁV PŘEDCHÁZEJÍCÍ METODICE**	**32**

1. CÍL METODIKY

Infračervená (IČ) a Ramanova spektroskopie slouží k identifikaci studovaných materiálů, a to díky naměření charakteristických molekulových spekter. Obvykle jsou spektroskopické analýzy prováděny v laboratoři, kde bývají dostupné různé typy nastavení umožňující optimální podmínky pro získání spektra; nicméně tato metodika se laboratorními přístroji nezabývá. Výzkum vedoucí k této metodice byl založen na testování přínosu, ale stejnou měrou i limitů snadno přenosných spektrometrů, díky kterým lze analyzovat objekty kulturního dědictví přímo v místě jejich umístění, není tak třeba je transportovat do laboratoře – což je záležitost nejenom finančně náročná, ale může být pro díla rovněž riziková. Hlavní důraz je kladen na přístroje, které lze transportovat skutečně snadno (je možné je nést jedním člověkem, nepatří mezi „převozitelné“ – sice transportu schopné, ale větších rozměrů a váhy) a dosahují tak vysoké flexibility použití. Cílem metodiky je popsat analytické limity aktuálně dostupných přenosných IČ a Ramanových spektrometrů při použití pro analýzu malířských výtvarných děl, popsat nástrahy při měření a zejména následné interpretaci spekter, která je pro analýzu zásadní, a poskytnout praktický návod pro začlenění spektroskopických metod do standardního průzkumu malířských děl. Tato metodika je určena odborníkům, kteří chtějí metodu používat v praxi památkové péče nebo v rámci mezioborového výzkumu výtvarného umění. S ohledem na značné limity těchto metod v oblasti měření i interpretace dat vyžaduje jejich používání dostatečnou zkušenost. Nelze je tedy doporučit ke zcela rutinní práci.

2. POPIS VLASTNÍ METODIKY

2.1. Úvod

Materiálový průzkum malířských děl je klíčový pro zhodnocení jejich stavu, malířské techniky i případné určení provenience, a společně s výtvarnou a umělecko-historickou analýzou poskytuje ucelený pohled na studované dílo. Při provádění materiálového výzkumu je důležité zvolit vhodný postup pro konkrétní dílo a dobře naplánovat řazení jednotlivých analýz. Takový postup umožňuje správnou interpretaci dosažených výsledků a vhodné vedení výzkumu tak, aby co nejméně zatížil dílo, ale zároveň poskytl dostatek relevantních informací. V současné praxi v ČR se však jen minimálně využívá neinvazivních analytických metod a to přesto, že zaznamenávají v posledních letech velmi dynamický rozvoj.

Termínem „neinvazivní“ průzkum či metoda bude nadále v tomto textu označován způsob měření, kdy nedochází k narušení integrity studovaného díla, například odběrem vzorku. (Hradil a kol., 2013) Termínem „in situ“ se pak rozumí provedení průzkumu v místě lokace díla, bez jeho přemísťování na delší vzdálenost. Měření *in situ* tedy vyžaduje jednak dovezení analytické techniky k objektu, a jednak její operativnost pro využití ve ztížených podmínkách, např. na lešení, žebříku, úzkých a špatně přístupných prostorách apod. Z tohoto pohledu lze analytické přístroje určené pro neinvazivní průzkum rozdělit na „převozitelné“, které lze sice převézt na místo určení, ale jsou rozměrnější a obtížně operativní, a tedy vhodnější pro měření „ex situ“ (tedy na jednom místě, kam jsou měřené objekty přinášeny), a na metody „přenosné“, které jsou díky malým rozměrům a kompaktnímu konstrukčnímu řešení velmi operativně použitelné kdekoliv.

Naprostá většina těchto mobilních analytických metod používaných v současné době k *in situ* měření malířských výtvarných děl (tj. deskových a závěsných obrazů, nástěnných maleb a polychromovaných plastik) jsou metody bodové, konstrukčně provedené buď jako „benchtop“ (přístroj stojí na pevné podložce, pohybuje se jen sonda: typicky u spektroskopických přístrojů s vláknovou optikou) nebo jako kompaktní ruční analyzátory (pohybuje se celý přístroj, typicky u přenosné XRF).

Bodová metoda přitom znamená, že se analytická informace získává z jednoho měřeného bodu a ke zmapování materiálového složení celého objektu je třeba proměřit více bodů (často desítky i stovky) a výsledky v rámci sítě bodů pak navzájem porovnávat. Nejde tedy o plošnou (obrazovou) informaci - „imaging". V oboru neinvazivních spektroskopických metod lze imaging provádět pouze konstrukčně složitějšími přístroji umožňujícími skenování, např. pomocí nově vyvíjených makro-IČ skenerů. (Legrand a kol., 2014a) Tuto plošnou, ale i bodovou informaci lze úspěšně kombinovat s tzv. multispektrálním či hyperspektrálním imagingem. (Cesaratto a kol., 2013, Legrand a kol., 2014b) Tento typ imagingu představuje nasnímání objektu pomocí různých vlnových délek – od krátkovlnného rentgenového po dlouhovlnné IČ záření. Multispektrální imaging obvykle zahrnuje jen několik snímků, zatímco hyperspektrální imaging jich poskytuje celou řadu. Díky nim je možné určit místa s odlišným materiálovým složením, minulé restaurátorské zásahy, přípravné kresby a rovněž vede k přesnějšímu vyhodnocení barevnosti. (Liang, 2012) Možnosti odlišení míst s různým složením lze využít v kombinaci s přenosným Ramanovým spektrometrem (proměřením jednotlivých oblastí) a utvořit si tak ucelenější obraz o složení studovaného díla. (Cesaratto a kol., 2013)

Přes veškerý pokrok tyto neinvazivní techniky mohou poskytnout jen část informací o materiálovém složení a struktuře díla, a to často z jednoho jednoduchého, ale zásadního důvodu – při průzkumu bez jakéhokoli zásahu do díla je možné analyzovat objekt pouze „z povrchu", a s ohledem na různé penetrační hloubky analytického záření je nesnadné nebo až nemožné popsat vnitřní stavbu díla – složení podkladových vrstev, podmaleb, originálních vrstev a autorských přemaleb, až po přemalby pozdější a následné restaurátorské zásahy. Signál získávaný ze studovaného díla může pocházet hned z několika vrstev najednou (typicky v případě prvkové rentgen-fluorescenční analýzy), nebo pochází pouze z vrstvy svrchní a neposkytuje tak informace o vrstvách nacházejících se níže (typicky u ATR techniky přenosné infračervené spektrometrie). Přesto jsou neinvazivní přenosné metody velmi cennou součástí průzkumu. Umožňují studium díla přímo v místě jeho umístění a u děl bez možnosti vzorkování pak představují jediné dostupné možnosti materiálového studia. Při identifikaci povrchových vrstev můžeme zabránit odběru vzorku a snadno analyzovat dostupnou vrstvu, případně i zachytit spektroskopickými metodami jisté informace o spodní malbě. U jednovrstvých maleb dostáváme informaci i z podložky. Spektroskopické metody (na rozdíl od přenosných XRF analyzátorů prvkového složení) se samostatně nehodí pro screening díla, protože poskytují jen velmi neúplné informace.

V praxi průzkumu malířského díla je identifikace pigmentů většinou založena na kombinaci informace o barvě a prvkovém složení – nejčastěji při analýze odebraných mikrovzorků, kde se zpravidla kombinuje optická mikroskopie v bílém a UV světle s mikro rentgen-fluorescenční analýzou (mikro-XRF), nebo ještě častěji skenovací elektronovou mikroskopií s energiově-disperzní spektroskopií (SEM-EDS). I při zapojení analytických metod do neinvazivního průzkumu (bez odběru vzorků) je informace o prvkovém složení zcela zásadní a musí předcházet použití spektroskopických metod, které je třeba chápat jako doplňkové. Z tohoto důvodu je neinvazivní prvkové analýze pomocí přenosné rtg. fluorescence (přenosná XRF) věnována speciální metodika. Barevnost (popisovaná často pouze vizuálně) může být také využita k identifikaci pigmentů v dobře definovaných případech (nikoliv v komplikovaných směsích a vícevrstvých systémech), a to neinvazivně, s využitím UV-Vis spektroskopie – tato metoda je velmi vhodná například pro studium knižní malby, iluminovaných rukopisů a obecně všude tam, kde je použit jen jeden barevný pigment v jedné vrstvě. U klasických malířských děl však většinou nepostačuje bez rozšíření alespoň do blízké infračervené oblasti (UV-Vis-NIR spektroskopie).

Kombinace informací o barvě a prvkovém složení studovaných materiálů může vést v určitých případech k jejich identifikaci, nicméně pouze prvková analýza je nemůže plně charakterizovat. Nemalé množství pigmentů má totiž velmi podobné či dokonce identické prvkové složení. Patří mezi ně např. měďnaté pigmenty (hydratované sírany brochantit a posnjakit, chloridy měďnaté: atakamit, paratakamit, bottalackit), nebo různé typy sulfidu arsenu (auripigment, realgar, pararealgar). U organických barviv pak prvková analýza obvykle odhalí pouze substrát, na který bylo barvivo sráženo, občas některý minoritně zastoupený prvek (např. železo). V těchto případech je pro konkrétní určení malířského materiálu potřeba použít analýzy reflektující i strukturu studovaného materiálu, mezi které patří vibrační spektroskopické metody: infračervená a Ramanova spektroskopie. Obě z nich mají své přednosti, ale i nevýhody, které vycházejí z jejich základních principů i konkrétního uspořádání a nastavení. Infračervená spektroskopie je navíc jedinou metodou k nedestruktivní (byť jen velmi rámcové a někdy nespolehlivé) identifikaci organických pojiv. Všechny přenosné spektroskopické metody využívající vláknovou optiku bývají někdy v literatuře označovány zkratkou FORS – „fibre optics reflectance spectroscopy“. Tato skupina ale nezahrnuje obecně mnohem méně testované ruční kompaktní přístroje, které jsou vývojovým trendem posledních let a na které se také proto soustřeďuje tato metodika.

Infračervená (IČ) a Ramanova spektroskopie patří mezi metody, které zkoumají vibrační stavy molekul. Při jejich studiu využívají interakci dopadajícího záření se vzorkem. Díky přítomnosti určitých typů vibrací při dopadu záření dojde buď k jeho absorpci, nebo jeho rozptylu. Pokud se při rozptylu energie záření změní, pak se tento rozptyl nazývá Ramanův.

Infračervená spektroskopie je založena na absorpci určitých vlnových délek vzorkem. Při měření na vzorek dopadá celá vybraná oblast IČ záření. Nejčastěji to je střední oblast IČ o vlnových délkách 2,5 až 25 µm, při které získáme spektrum v rozmezí 4000 až 400 cm^{-1}. Ramanova spektroskopie, jak už název napovídá, je založena na Ramanově rozptylu. Při měření – na rozdíl od infračervené spektroskopie – na vzorek dopadá záření pouze o jedné vlnové délce (např. 532 nm, 633 nm nebo 785 nm). Energie dopadajícího záření je při Ramanově rozptylu posunuta a tento rozdíl je zaznamenáván v Ramanově spektru. Infračervené i Ramanovo spektrum je pro studovanou látku charakteristické a identifikace probíhá na základě porovnání naměřeného spektra s databází.

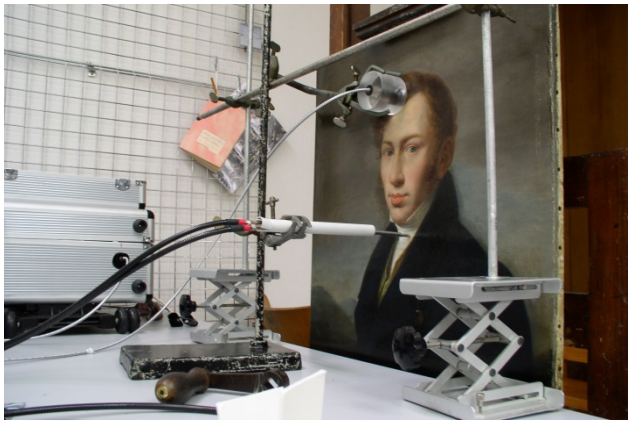
V rámci infračervené spektroskopie existuje několik typů uspořádání, které je možné dělit na transmisní a reflexní techniky. Metoda transmisní je brána jako standardní. Obvykle je při ní práškový/rozpráškovaný vzorek smíchán s bromidem draselným (KBr), z této směsi je tlakem vytvořena tableta, a ta je následně analyzována „na průchod“ – detektor je umístěn za vzorkem. Druhou oblastí IČ metod je skupina reflexních technik, kterých je hned několik (technika zrcadlového odrazu, neboli spekulární reflektance – SR, technika difúzní reflektance – DRIFT a technika zeslabeného úplného odrazu – ATR), a pouze tento typ je možné využít u přenosných přístrojů; detektor je na stejné straně vzorku, jako je zdroj IČ záření. Technika zrcadlového odrazu (SR) je obecně vhodná pro vzorky, u kterých se dá předpokládat, že umožní odraz dopadajícího záření pouze v jednom směru – jsou tedy dostatečně reflektivní. Technika DRIFT je doporučována např. pro práškové vzorky, u kterých se odrazí dopadající IČ záření do všech stran; následně je toto odražené záření zachycováno pomocí sady vypouklých zrcadel. Nevýhodou SR i DRIFT technik je vyšší šum a vznik různých distorzí ve spektrech (např. inverzní a inflexní pásy). Některé z nich jsou očekávatelnou fyzikální odpovědí na tento typ uspořádání, a proto je lze následně snadno odstranit pomocí matematických transformací zabudovaných v programech pro práci se spektry, nicméně často se v nich vyskytnou i další jevy, které souvisí s nedokonalostmi vzorku, např. jeho nerovným povrchem. Ty pak mohou značně ztížit správnou interpretaci spektra. ATR technika obvykle umožňuje získání spekter vyšší kvality, které lze mnohem

snáze srovnávat se spektry získanými transmisním měřením. Pouze je třeba mít na paměti, že ve spektrech naměřených ATR technikou se intenzity pásů mohou oproti spektrům získaných v transmisním uspořádání lišit. Nevýhodou ATR měření může být fakt, že pro získání kvalitních spekter je vyžadován dostatečný optický kontakt ATR krystalu s povrchem vzorku, čehož je obvykle docíleno použitím přítlakové hlavice. Měření tak nemusí být (na rozdíl od SR a DRIFT) nedestruktivní – hrozí možné poškození subtilních maleb přítlakem.

Uvedený výčet IČ spektroskopických technik není zcela kompletní, ale postihuje nejčastější typy uspořádání. Na rozdíl od IČ spektroskopie, uspořádání Ramanovy spektroskopie je ať už u laboratorních, tak u přenosných přístrojů obdobné – laser o vybrané vlnové délce dopadá na vzorek, interaguje s ním a detektor následně snímá rozptýlené záření. Infračervenou i Ramanovu spektroskopii lze použít pro identifikaci jak organických, tak anorganických malířských materiálů; pro analýzu organických látek je nicméně obecně vhodnější infračervená spektroskopie.

2.2. Testované přístroje a použité materiály

Naším záměrem bylo metodické testování, které se s ohledem na experimentální a časovou náročnost i v zahraniční praxi výzkumu kulturního dědictví provádí jen omezeně. Pro obor malířských děl je metodicky dosud nejlépe rozpracována neinvazivní analýza infračervenou spektroskopií s vláknovou optikou (Miliani a kol., 2011), proto jsme takový typ zařízení dále netestovali s odkazem na dřívější metodickou spolupráci s italskou laboratoří MOLAB z roku 2005 (Hradil a kol., 2006, *obr. 1)* a v rámci nového výzkumu jej pouze doplnili o srovnání s nově vyvíjeným kompaktním ručním přístrojem. Pro tyto účely byl zvolen spektrometr 4100 ExoScan FTIR od firmy Agilent Technologies se dvěma nástavci (pro difúzní reflektanci: DRIFT a zeslabený úplný odraz: ATR), spektrálním rozsahem 650 – 4000 cm^{-1} a rozlišením 4 cm^{-1}. Měření může probíhat buď tak, že je přístroj držen přímo v ruce, a v takovém případě je na něj napojeno ovládání s dotykovou obrazovkou, nebo je přístroj umístěn v dokovací stanici, napojen na počítač/notebook a přes něj také ovládán. *(obr. 2)*

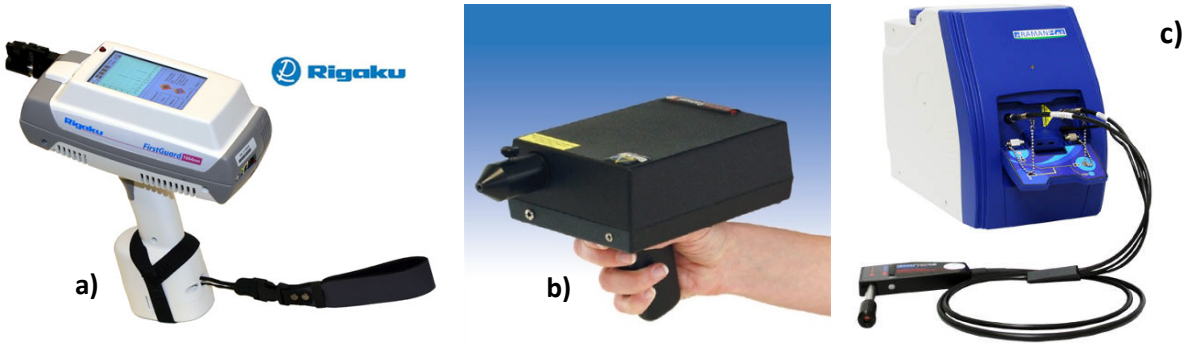


Obr. 1 *Měření obrazu na plátně spektroskopickými metodami s vláknovou optikou: UV-Vis spektroskopie (sonda nahoře) a IČ spektroskopie (sonda dole) (foto archiv ALMA)*

Obr. 2 *Měření modelového vzorku (dřevěná destička vpravo nahoře) pomocí ručního IČ spektrometru zapojeného v dokovací stanici (foto J. Hradilová)*

Testování neinvazivní Ramanovy spektroskopie si vyžádalo zevrubné porovnání jak přístrojů ručních – kompaktních, tak přístrojů s vláknovou optikou. Pro testování byly použity následující tři Ramanovy spektrometry (v závorce je vždy uveden spektrální rozsah a rozlišení): Rigaku FirstGuard 1064 nm (200-2000 cm^{-1}, 15-18 cm^{-1}), Delta Nu Inspector Raman 785 nm (200-2000 cm^{-1}, 8 cm^{-1}) a B&W TEK iRaman

Plus 785 nm (80-3240 cm^{-1}, 4 cm^{-1}) s vláknovou optikou. Skutečně ruční měření představoval přístroj Rigaku FirstGuard, jehož kompletní ovládání s dotykovým displejem je umístěno přímo na přístroji. Delta Nu Inspector Raman je při měření držen také v ruce, nicméně ovládání je napojeno kabelem na počítač/notebook. B&W TEK iRaman Plus je rovněž ovládán přes počítač, a díky vláknové optice není nutné držet v ruce celý spektrometr, ale pouze malou sondu. *(obr. 3)*



Obr. 3 *Testované přenosné Ramanovy spektrometry: a) Rigaku FirstGuard, b) Delta Nu Inspector Raman, c) B&W TEK iRaman Plus. Obrázky nejsou ve stejném měřítku (foto www.nordtest.it, www.labwrench.com, www.azom.com)*

Hlavním problematickým faktorem měření pomocí Ramanovy spektroskopie je občas těžko předvídatelná fluorescence studovaných materiálů. Z toho důvodu byl proveden výběr staromistrovských pigmentů různých barev, které byly v práškové podobě proměřeny všemi třemi testovanými přístroji. Konkrétní pigmenty a výsledky měření jsou shrnuty v podkapitole 2.4. Aplikace přenosné Ramanovy spektroskopie na nástěnné malby byla testována na modelových vzorcích nanesených na pískovcové kvádříky, a následně proběhlo měření vzácné historické nástěnné malby ze 13. století v kostele sv. Havla v Kuřívodech (Hradil a kol., 2014; Hradilová a kol., 2014). Použití přenosné Ramanovy spektroskopie na závěsné obrazy bylo testováno na modelových vzorcích olejových (a částečně i proteinových) barevných vrstev pigmentů používaných v malbě 19. století nanesených na dřevěné destičky. Přenosná Ramanova spektroskopie byla aplikována při měření závěsného obrazu „Portrét císařovny Kateřiny II.“ přisuzovaného Johannu Baptistovi von Lampimu staršímu, bohužel však bez úspěchu vzhledem k silné vrstvě laku kryjící obraz způsobující silnou fluorescenci.

V případě infračervené spektroskopie byl kladen důraz zejména na její aplikaci pro identifikaci organických látek a (s ohledem na relativně malou penetrační hloubku a zjištěné problematické detekční limity látek ve složitějších směsích) analýzu jednoduchých maleb na papíře. Tato podložka malířských děl byla pro analýzu IČ spektroskopií zvolena zejména proto, že by mohla snadno podléhat termálnímu poškození při měření Ramanovou spektroskopií. Organické látky v podobě pojiv byly analyzovány ve směsi s pigmenty na modelových vzorcích barevných vrstev nanesených na dřevěné destičky.

2.3. Obecné srovnání laboratorních a přenosných přístrojů

Pro správné využití infračervené a Ramanovy spektroskopie při průzkumu malířských děl je třeba vzít v úvahu limity metod a konkrétního přístrojového nastavení/vybavení. Spektra získaná z přenosných přístrojů se po změření obvykle porovnávají s referenčními spektry získanými

v laboratoři; proto je důležité srovnání možných výstupů a postupu při měření na přenosných a laboratorních typech přístrojů.

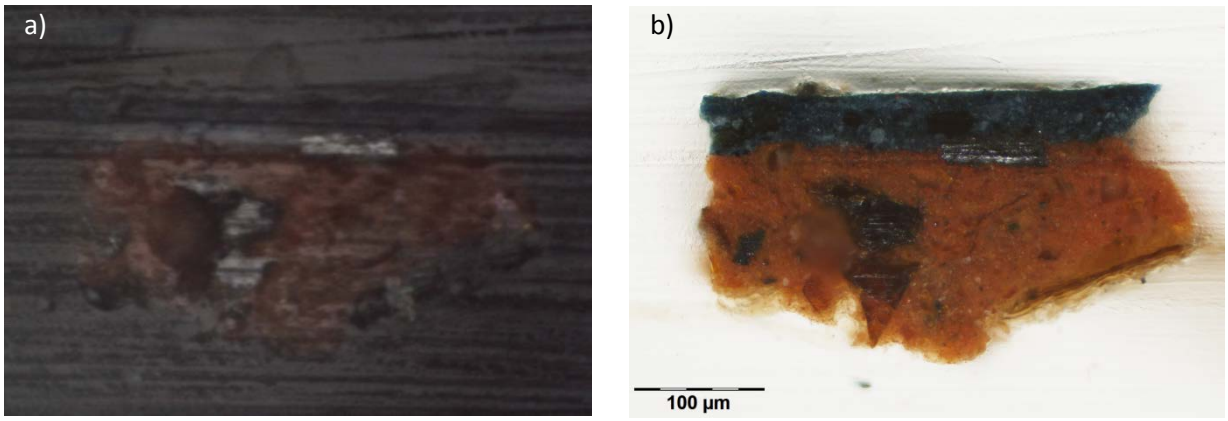
Základním rozdílem mezi laboratorním a přenosným přístrojem je situace, ve které k analýze dochází, a typ měřeného objektu. Zatímco hlavní předností přenosných přístrojů je možnost přijít ke zkoumanému dílu a měřit přímo v místě zcela neinvazivně, laboratorní přístroje umožňují dosažení vyšší kvality naměřených spekter a také vyššího prostorového rozlišení, nicméně za cenu odběru vzorků ze zkoumaného díla. Srovnání základních aspektů měření na přenosných a laboratorních přístrojích je uvedeno v tabulce. *(tab. 1)*

***Tab. 1** Srovnání základních aspektů měření na přenosných a laboratorních přístrojích (IČ i Ramanova spektroskopie)*

Typ přístroje	**Přenosný**	**Laboratorní**
Kdy	kdykoliv (u objektů vystavených vnějším podmínkám v teplejších měsících roku); v případě složitější výstavby díla nejlépe v průběhu restaurování – při odkrývání části vrstev (při sondáži)	obvykle při restaurování – po odebrání (mikro)vzorků
Kde	v místě měřeného objektu	v laboratoři
Co	celá díla, nejlépe s jednoduchou výstavbou	obvykle pouze (mikro)vzorky nebo drobná díla
Jak	měření „z ruky“, dlouhé měření může být fyzicky náročné + případný pohyb po lešení u nástěnných maleb	standardně v laboratoři
Proč	jako doplněk k neinvazivní analýze prvkového složení v rámci screeningu díla a/nebo pro řešení specifických otázek; vytipování míst pro vzorkování; analýzy děl bez možnosti odebrání vzorků + děl s jednoduchou výstavbou	cílené analýzy poskytující odpověď na konkrétní otázky

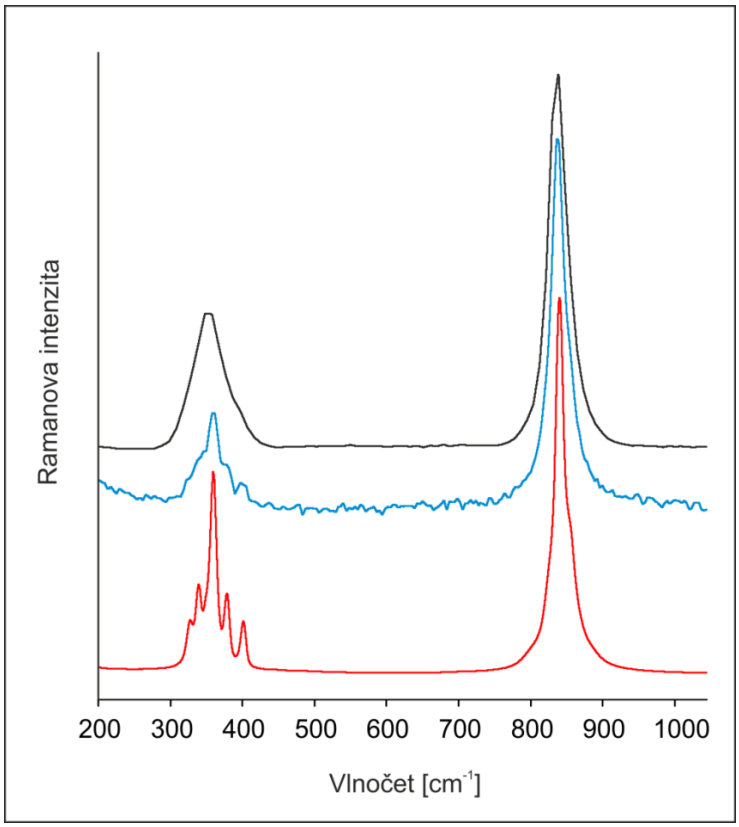
V rámci vlastního měření je hlavní rozdíl v možnosti zvětšení studované oblasti pomocí mikroskopu u laboratorních spektroskopů; zároveň je u nich také mnohem menší stopa paprsku dopadajícího záření. Zatímco většina přenosných Ramanových spektrometrů nemá optiku, která by umožňovala analýzu objektů v mikroměřítku, laboratorní Ramanovy mikrospektroskopy jsou běžně vybaveny objektivy se zvětšením 10x a 50x, a je tak možné analyzovat přímo jednotlivá zrna pigmentů/barviv. U přenosných přístrojů je vyšší pravděpodobnost, že se v rámci analyzované oblasti nachází více složek a spektrum tak bude tvořeno pásy patřící různým malířským materiálům (směsi obsahující např. minimálně dva druhy pigmentů a pojivo). V případě laboratorních IČ mikrospektroskopů je minimální měřená oblast přibližně 10 x 10 µm; obvykle je však takovéto spektrum značně zašuměné, proto je vhodnější volit velikost oblasti alespoň 20 x 20 µm. Výhoda zvětšení mikroskopy je do jisté míry limitována (zejména u IČ mikrospektroskopů) použitou optikou – vzhledem k tomu, že musí být kromě viditelného uzpůsobena rovněž průchodu infračerveného záření, zobrazení studovaného mikrovzorku není optimální *(obr. 4)* a v některých případech je poměrně obtížné lokalizovat místo měření. Přitom znalost přesného místa měření je při analýze zcela zásadní pro správnou interpretaci naměřených dat – např. ve které vrstvě byl daný pigment identifikován, jestli v původní malbě, nebo pozdější přemalbě, což může být rozhodující při případném použití pigmentů pro relativní dataci díla. Pro tenké vrstvy

(např. lakové izolace) je prostorové rozlišení nedostatečné; analytická informace se sbírá z více sousedních vrstev, což je třeba brát při interpretaci v úvahu. Pokud je cílem měřit svrchní laky, je lepší analyzovat nezalitý fragment, nikoliv příčný řez.



Obr. 4 *Srovnání zobrazení vzorku v* ***a)*** *IČ mikrospektroskopu (foto Z. Čermáková) a* ***b)*** *optickém mikroskopu (foto J. Hradilová)*

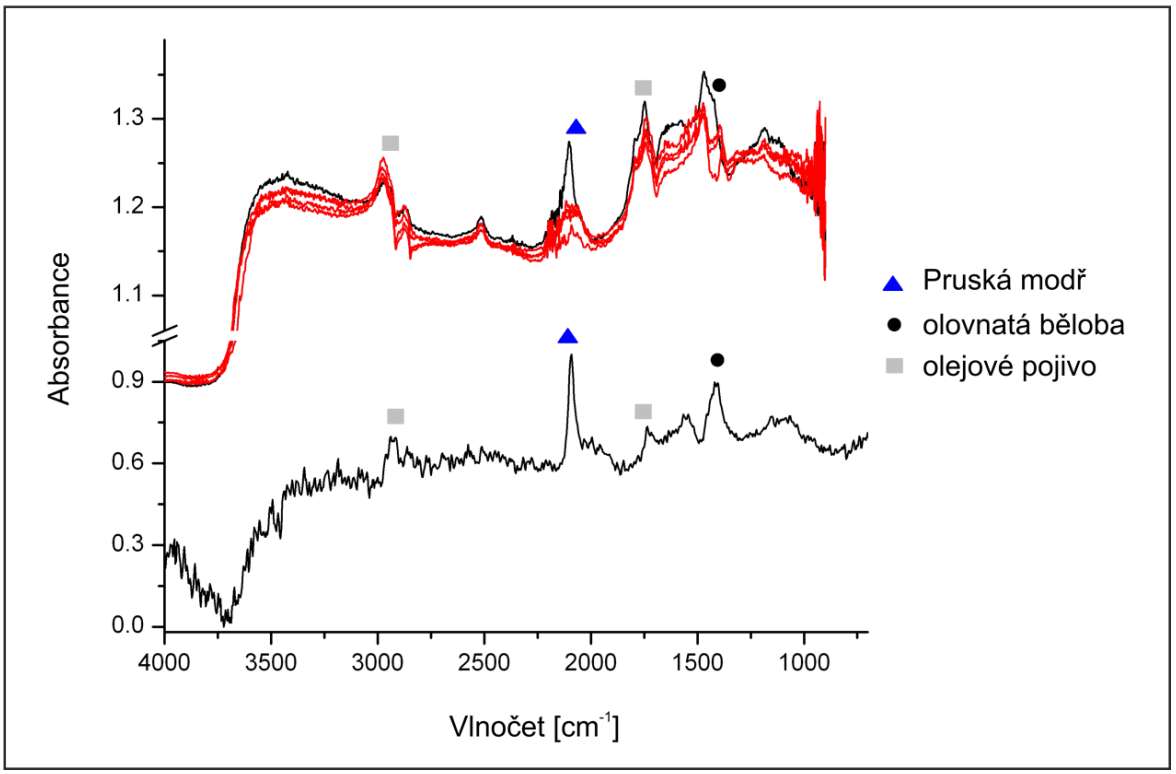
Obr. 5 *Srovnání výsledného spektra práškového pigmentu krokoitu ($PbCrO_4$) naměřeného pomocí tří různých přenosných Ramanových spektrometrů s odlišným spektrálním rozlišením (shora dolů): 15-18 cm^{-1} (černě), 8 cm^{-1} (modře) a 4 cm^{-1} (červeně)*



Spektra naměřená pomocí přenosných Ramanových přístrojů se od těch laboratorních obvykle liší zejména ve dvou aspektech: horší spektrální rozlišení a menší měřený rozsah. Samozřejmě i mezi konkrétními přenosnými přístroji jsou značné rozdíly, takže některé se blíží více laboratorním přístrojům, jiné mají podstatně horší parametry. Efekt rozlišení ve spektru u tří různých přenosných Ramanových spektrometrů je vyobrazen na obrázku *(obr. 5)*; čím vyšší rozlišení, tím lépe jsou vykresleny jednotlivé pásy.

Měřený spektrální rozsah bývá u přenosných Ramanových spektrometrů omezen; typicky je možné se setkat s rozsahem 200-2000 cm^{-1}, přičemž obvyklý rozsah laboratorních Ramanových mikrospektroskopů se pohybuje od 55 cm^{-1} až do přibližně 3400 cm^{-1}. Spektra naměřená přenosnými přístroji tak nemusí obsahovat všechny pásy, které by bylo možné naměřit pomocí přístrojů laboratorních. U přenosných infračervených spektrometrů je rozsah o něco snížený oproti standardnímu transmisnímu laboratornímu uspořádání, které dosahuje 400-4000 cm^{-1}, nicméně srovnatelný s rozsahem laboratorních reflexních technik (přibližně 650-4000 cm^{-1}). Na rozdíl od

Ramanovy spektroskopie, kde horší rozlišení a nižší spektrální rozsah ovlivňují kvalitu spektra získaného přenosnými přístroji, u infračervené spektroskopie jsou výsledky dosažitelné přenosnými a laboratorními přístroji až překvapivě srovnatelné. *(obr. 6)* Kvalita spektra u mikroskopických technik je pak vždy dána velikostí analyzované oblasti; pokud je měřená oblast příliš malá (pod 20 x 20 µm), obvykle bývá spektrum více zašuměné.



Obr. 6 *Srovnání spekter modré vrstvy obrazu získaných neinvazivně přenosným IČ spektrometrem s vláknovou optikou (nahoře) a laboratorním IČ mikro-spektroskopem na mikrovzorku (dole)*

V případě zejména opravdu miniaturizovaných přístrojů, které se vejdou i do ruky, a u kterých je nejdůležitější rychlost a snadnost obsluhy (určených např. pro analýzu nebezpečných látek na místě výskytu hasiči nebo třeba na letišti při kontrole), je třeba dát si pozor na automatické úpravy spekter, které přístroj provádí samostatně bez zásahu uživatele. Pro rychlou aplikaci v terénu a možnost srovnání se spektry v zabudované databázi jsou totiž tyto přístroje vybaveny třeba automatickou opravou pozadí. Některé tyto opravy mohou být problematické a zkreslit následnou interpretaci dat, proto je pro využití v kulturním dědictví vhodnější používat spektrometry bez těchto zabudovaných procesů.

Měření na přenosných a laboratorních přístrojích představuje nejenom rozdílnosti, ale i aspekty a limity, které jsou shodné – a to zejména takové, které vycházejí z vlastního principu metody. U Ramanovy spektroskopie je zásadní výběr vlnové délky použitého laseru. V rámci srovnávání laboratorních a přenosných Ramanových přístrojů bylo změřeno 21 modelových vzorků podkladových a barevných vrstev. *(tab. 2)* Ty byly změřeny mikro-Ramanovou spektroskopií třemi lasery o vlnové délce 532 nm, 633 nm a 780 nm; měření bylo dále doplněno přenosným Ramanovým spektrometrem s laserem o vlnové délce 785 nm. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 3. *(tab. 3)*

***Tab. 2** Přehled modelových vzorků podkladových a barevných vrstev a jejich charakteristika*

Označení vzorku (barva)	**Anorganické složky**	**Organické složky**
Podklady		
L1_R (červená)	jílové minerály, hematit (Fe_2O_3)	proteinové pojivo
L2_W (bílá)	jílové minerály, minerál anatas (TiO_2), titanová běloba (TiO_2)	proteinové pojivo
L3_Ch (bílá)	křída ($CaCO_3$)	proteinové pojivo
L15_L (bílá)	litopon (ZnS a $BaSO_4$)	olejové pojivo
Lakované podklady		
L5_S (hnědá)	křída ($CaCO_3$), hematit (Fe_2O_3), titanová běloba (TiO_2)	sandarak (lak)
L6_Sch (hnědá)	křída ($CaCO_3$), hematit (Fe_2O_3), titanová běloba (TiO_2)	šelak (lak)
L7_DB (hnědá)	křída ($CaCO_3$), hematit (Fe_2O_3), titanová běloba (TiO_2)	polyvinylacetát (lak)
L8_E (hnědá)	křída ($CaCO_3$), hematit (Fe_2O_3), titanová běloba (TiO_2)	elemi (lak)
Barevné vrstvy		
L10_TW (bílá)	titanová běloba (TiO_2), zinková běloba (ZnO), barytová běloba ($BaSO_4$)	olejové pojivo
L14_ZW (bílá)	zinková běloba (ZnO)	olejové pojivo
L23_CY (žlutá)	kadmiová žluť (CdS), barytová běloba ($BaSO_4$)	olejové pojivo
L19_CO (oranžová)	kadmiová oranž [Cd (S, Se)], barytová běloba ($BaSO_4$)	olejové pojivo
L9_V (červená)	rumělka (HgS), barytová běloba ($BaSO_4$)	olejové pojivo
L20_RL (červená)	titanová běloba (TiO_2), křída ($CaCO_3$)	olejové pojivo, alizarin
L12_ChG (zelená)	chromoxidová zeleň (Cr_2O_3), titanová běloba (TiO_2), křída ($CaCO_3$)	olejové pojivo
L11_C (modrá)	coelinová modř ($CoO.nSnO_2$), kobaltová modř ($CoO{\cdot}Al_2O_3$), titanová běloba (TiO_2), zinková běloba (ZnO), barytová běloba ($BaSO_4$)	olejové pojivo
L13_PB (modrá)	Pruská modř [$NaFe^{3+}Fe^{2+}(CN)_6.n\ H_2O$], křída ($CaCO_3$), titanová běloba ($TiO_2$), sádrovec ($CaSO_4 . 2H_2O$), hematit ($Fe_2O_3$)	olejové pojivo
L16_CB (modrá)	kobaltová modř ($CoO.Al_2O_3$), titanová běloba (TiO_2), zinková běloba (ZnO), barytová běloba ($BaSO_4$), křída ($CaCO_3$)	olejové pojivo
L17_UB (modrá)	ultramarínová modř [$Na_{8\text{-}10}(Al_6Si_6O_{24})S_{2\text{-}4}$], titanová běloba ($TiO_2$), křída ($CaCO_3$)	olejové pojivo
L21_A (modrá)	azurit [$2CuCO_3.Cu(OH)_2$], titanová běloba (TiO_2), křída ($CaCO_3$)	olejové pojivo
L18_IB (černá)	kostní čerň [$Ca_3(PO_4)_2 + Mg_3(PO_4)_2 + CaCO_3 + C$], titanová běloba ($TiO_2$), křída ($CaCO_3$)	olejové pojivo

Tab. 3 *Výsledky analýz modelových vzorků třemi lasery s různou vlnovou délkou v mikro-uspořádání a výsledky měření přenosným Ramanovým spektrometrem (X = spektrum není interpretovatelné, nejčastěji vlivem fluorescence)*

Označení vzorku (barva)	Mikro-Raman (532 nm)	Mikro-Raman (633 nm)	Mikro-Raman (780 nm)	Přenosný Raman (785 nm)
Podklady				
L1_R (červená)	hematit	X	hematit	X
L2_W (bílá)	minerál anatas a/nebo titanová běloba	minerál anatas a/nebo titanová běloba	minerál anatas a/nebo titanová běloba	minerál anatas a/nebo titanová běloba
L3_Ch (bílá)	křída	křída	křída	křída
L15_L (bílá)	X	X	X	X
Lakované podklady				
L5_S (hnědá)	křída	titanová běloba, hematit, křída	titanová běloba, křída	X
L6_Sch (hnědá)	X	X	hematit, křída	X
L7_DB (hnědá)	hematit, křída	X	hematit, křída	X
L8_E (hnědá)	titanová běloba	titanová běloba, hematit, křída	titanová běloba, hematit, křída	X
Barevné vrstvy				
L10_TW (bílá)	titanová běloba	titanová běloba	titanová běloba	titanová běloba, barytová běloba
L14_ZW (bílá)	X	X	zinková běloba	zinková běloba
L23_CY (žlutá)	X	X	X	barytová běloba
L19_CO (oranžová)	X	X	X	X
L9_V (červená)	rumělka	rumělka	rumělka	rumělka
L20_RL (červená)	X	X	titanová běloba	titanová běloba
L12_ChG (zelená)	X	X	X	X
L11_C (modrá)	coelinová modř, kobaltová modř, barytová běloba	X	coelinová modř, kobaltová modř, barytová běloba, titanová běloba	kobaltová modř, barytová běloba, titanová běloba
L13_PB (modrá)	Pruská modř, hematit, křída	Pruská modř	titanová běloba, hematit	titanová běloba, hematit
L16_CB (modrá)	X	X	X	X
L17_UB (modrá)	ultramarínová modř	ultramarínová modř	ultramarínová modř, titanová běloba	ultramarínová modř
L21_A (modrá)	azurit	azurit	azurit	titanová běloba
L18_IB (černá)	kostní čerň	kostní čerň	kostní čerň	X

Mezi měřené bílé pigmenty patří křída (L3_Ch), litopon (L15_L), zinková běloba (L14_ZW) a směs titanové běloby, zinkové běloby a barytové běloby (L10_TW). Dále byly bílé pigmenty součástí modelových vrstev s pigmenty barevnými. Mezi materiály poskytující silný signál v Ramanově spektru patří titanová běloba, a tak byla naměřena téměř ve všech vzorcích, ve kterých se vyskytovala. Naopak zinková běloba poskytuje pouze slabý signál, takže byla naměřena jen v čistém stavu, ve směsích její pásy byly vždy překryty. Podobné chování má i křída. O něco lépe detekovatelná je barytová běloba, zatímco charakteristické spektrum litoponu nebylo změřeno ani jednou, a to ani v čistém stavu.

Hlinkové podklady (L1_R a L2_W), které se skládají největší měrou z jílových minerálů a dále přírodních příměsí v podobě oxidů železa (hematit) či titanu (minerál anatas), poskytly pouze spektra zmíněných oxidů. Hlavní složka vrstvy tak nebyla Ramanovou spektroskopií vůbec detekována (!). V případě bílého podkladu (L2_W) se tak nabízí mylná interpretace, že vrstva se skládá čistě ze syntetické titanové běloby, zatímco vzorek může být přírodní hlinka s příměsí minerálu anatasu (který je přírodní obdobou právě titanové běloby). Tématu problematické detekce jílových minerálů Ramanovou spektroskopií se podrobně věnuje Košařová a kol. (2013).

Podkladové vrstvy, které byly za účelem testování pokryté vrstvami různých laků, poukázaly na problematičnost tohoto typu měření, a to zejména v případě přenosného přístroje. Část pigmentů přítomných v podkladech byla změřena pomocí mikro-Ramanových analýz různými lasery, nicméně všechna spektra získaná přenosným přístrojem byla postižena velmi silnou fluorescencí, která neumožnila určení ani jediné přítomné složky. Výsledek koreluje s výše zmíněným pokusem o měření přes lakovou vrstvu závěsného obrazu přiřazovanému J. B. Lampimu staršímu, ale bez úspěchu – opět všechna spektra obsahovala pouze fluorescenční signál. Studie Van de Voorde a kol. (2014) potvrzuje, že aplikace Ramanovy spektroskopie na klasické závěsné obrazy se silnou vrstvou laku je problematická. Přítomné organické látky zřejmě způsobují vysokou míru fluorescence a rovněž hloubkový dosah metody je nízký. Autoři se snažili měřit v místech s nejtenčí vrstvou laku, nicméně jediné spolehlivě interpretovatelné spektrum pocházelo od rumělky – materiálu se silným signálem v Ramanově spektru. Nicméně nelze tyto výsledky negativně generalizovat a odradit od případného měření i přes lakovou vrstvu. Např. Vandenabeele a kol. (2007) měřili modelové vzorky titanové běloby a žlutého azo-pigmentu s a bez lakové vrstvy a nepozorovali žádné negativní ovlivnění měření; Deneckere a kol. (2010) pak úspěšně aplikovali přenosnou Ramanovu spektroskopii s vláknovou optikou při analýze Wytsova triptychu podle Jana van Eycka, a přestože zaznamenávali zvýšenou fluorescenci vlivem laku, byli schopni naměřit spektra pigmentů, zejména těch se silným signálem v Ramanově spektru (rumělky, olovnatých pigmentů, titanové běloby).

Měření barevných modelových vrstev poskytlo některé překvapivé výsledky. Přestože mnohé z použitých barevných pigmentů mají silný signál v samostatné práškové podobě, v olejové vrstvě ve směsi s bílými pigmenty bylo jejich spektrum často překryto nežádoucí fluorescencí. *(tab. 3)* Úspěšně se dařilo naměřit zejména rumělku a také spektrum modrých pigmentů (syntetický ultramarín, Pruská modř, azurit a částečně také coelinová a kobaltová modř) společně s kostní černí.

Z výsledků měření vyplývá, že analýzy laserem o vlnové délce 532 nm vyústily v identifikaci 36 % přítomných anorganických složek, vlnová délka 633 nm umožnila detekci 31 % a konečně laser s vlnovou délkou 780 nm detekoval 57 % přítomných anorganických složek. Zdá se tedy, že laser s vlnovou délkou 780 nm je nejuniverzálnějším pro použití v rámci malířských děl. Proto byl také vybrán přenosný přístroj s velmi blízkou vlnovou délkou 785 nm. Nicméně úspěšnost přenosného přístroje při identifikaci anorganických komponent byla pouze 37 %. To je zřejmě způsobeno miniaturizací přístrojů, které tak jen velmi těžko mohou dosáhnout úspěšnosti těch laboratorních. Dalším aspektem pak může být absence optiky, díky které by bylo možné přesně zaměřit laser na místo

měření. Z výsledků jednoznačně vyplývá, že v žádném nastavení laboratorních i přenosných přístrojů nelze očekávat, že Ramanova spektroskopie rozpozná všechny komponenty reálné barevné vrstvy.

Při měření pomocí infračervené spektroskopie sice není nutné volit vlnovou délku laseru jako v případě Ramanovy spektroskopie, nicméně získané výsledky ovlivňuje zvolení konkrétní techniky – spekulární reflektance (SR), difúzní reflektance (DRIFT) nebo zeslabeného úplného odrazu (ATR). Nejsložitější v rámci následné interpretace bývají spektra získaná technikou SR. Dochází ke vzniku různých distorzí ve spektru, které souvisejí s „neideálnostmi" měřených vzorků jako jsou nerovnost povrchu či příliš tmavý a tedy málo odrazný povrch. Švarcová a kol. (2014) na příkladu měďnatých pigmentů měřených mikro-infračervenou spektroskopií technikou SR a ATR uvádí, že přestože SR spektra obsahují zmíněné distorze a také dosahují mnohem vyšší úrovně šumu, obvykle bylo možné po provedení Kramers-Krönigovy korekce spektrum interpretovat velmi podobně jako v případě spekter získaných technikou ATR.

2.4. Testování přenosných přístrojů a srovnání s literaturou

2.4.1. Přenosná Ramanova spektrometrie

Prvním krokem v rámci samostatného testování přenosných přístrojů bylo proměření sedmnácti vybraných práškových pigmentů od firmy Kremer Pigmente GmbH&Co. KG a hlinky z lokality Hořenec v západních Čechách, známé jako „český bolus" (vlastní sběr) všemi třemi testovanými Ramanovými spektrometry. *(tab. 4)* Vybrány byly dva přístroje s vlnovou délkou 785 nm (jeden navíc s vláknovou optikou), která se nejvíce osvědčila při testování efektu vlnové délky laseru, a dále přístroj s laserem vlnové délky 1064 nm, který není dostupný v mikro-uspořádání. Pro testování byly připraveny staromistrovské pigmenty, se kterými je možné se setkat na nástěnných malbách.

Jak je vidět, přístroj s laserem o vlnové délce 1064 nm poskytl lepší výsledek při měření bílé hlinky (kaolinitu) než lasery s vlnovou délkou 785 nm. Téma měření hlinkových materiálů podrobně rozpracovává Košařová a kol. (2013). Popsali jsme, že mnohdy minoritně zastoupené komponenty se silným signálem (titanit, TiO_2, hematit, Fe_3O_4) mohou v Ramanově spektru hlinek zcela převládat, přestože hlavní složkou materiálu jsou jílové minerály. Naopak pro měření zlatého okru bylo vhodnější použít vlnovou délku 785 nm. Kvalita přístroje s vláknovou optikou (iRaman Plus) se projevila získáním alespoň slabě intenzivních pásů nasazených na celkovém fluorescenčním signálu červené hlinky z Hořence, azuritu a vinné černě.

Dalším krokem v průběhu testování bylo měření modelových vrstev nástěnných maleb. Testovány byly pískovcové kvádry s omítkou a svrchní barevnou vrstvou tvořenou různými olovnatými pigmenty (olovnatá běloba, masikot, minium). Vzhledem k tomu, že olovnaté pigmenty mají silný signál v Ramanově spektru a ve vrstvě byly ve vysoké koncentraci, povedlo se bez problémů naměřit všechna jejich spektra. Ve spektrech bylo možné rovněž rozeznat pásy pocházející od vápenné omítky s nejintenzivnějším pásem přibližně na pozici 1084 cm^{-1}. Z výsledků vyplývá, že míra fluorescence je určena především charakterem měřeného materiálu v kombinaci s použitou vlnovou délkou laseru. Mírného snížení fluorescence lze v některých případech dosáhnout vhodným nastavením spektrometru, např. snížením výkonu laseru.

Tab. 4 *Výsledky měření práškových pigmentů třemi typy přenosných Ramanových spektrometrů (OK=spektrum bylo úspěšně naměřeno a bylo interpretovatelné, FL=ve spektru se objevovala fluorescence)*

Pigment	DeltaNu 785 nm	iRaman Plus 785 nm	Rigaku 1064 nm
Olovnatá běloba	OK	OK	OK
Kaolinit	FL	FL	OK
Mramorová moučka	FL + náznak pásů	FL + náznak pásů	OK
Auripigment	OK	OK	OK
Zlatý okr	OK + FL	OK + FL	FL
Olovnato-číničitá žluť	OK	OK	OK
Masikot	OK	OK	OK
Krokoit	OK	OK	OK
Minium	OK	OK	OK
Rumělka	OK	OK	OK
Hlinka (lokalita Hořenec)	FL	FL + náznak pásů	FL
Realgar	OK	OK	OK
Azurit	FL	FL + náznak pásů	FL
Lapis lazuli	OK + FL	OK + FL	OK + FL
Malachit	FL	FL	FL
Měděnka	FL	FL	FL
Vinná čerň	FL	OK + FL	FL

Testování ukázalo, že Ramanova spektroskopie je selektivní metoda – v tomto případě zejména kvůli přítomné fluorescenci. Úspěšně analyzovány jsou tedy jenom některé pigmenty. To je velmi důležité pro praktické využití metody – není vhodné Ramanovu spektroskopii používat pro prvotní screening díla, neboť nepodává o zkoumaném objektu ucelenou informaci. Využití nachází při zodpovídání konkrétních otázek, kdy je např. prvkovou analýzu rtg. fluorescencí třeba doplnit o strukturní informaci zásadní pro správnou identifikaci použité palety pigmentů.

Ukázka využití metody v reálném případě

Ramanova spektroskopie byla využita při měření vzácných nástěnných maleb pocházejících ze 13. století v kostele sv. Havla v Kuřívodech. Odkrytá a dochovaná část maleb představuje sv. Dorotu s Ježíškem. *(obr. 7)* Jak je jasně vidět na obrázku, malby mají sníženou barevnost a v průběhu staletí došlo k degradacím a do určité míry vymytí původních pigmentů.

Nejdříve byly malby proměřeny pomocí přenosné rtg. fluorescence. (Hradilová a Hradil, 2012; Hradil a kol., 2014) Ta poskytla ucelený přehled o prvkovém složení použitých pigmentů, nicméně vnesla i jednu zásadní otázku k řešení – v některých místech se zbytkovým žlutým či oranžovým zbarvením byla naměřena společná přítomnost olova a chromu. To vzbudilo dojem, že by na malbách mohly být přítomny přemalby moderními pigmenty, v tomto případě chromové žluti. Nicméně

vzhledem k historickému vývoji na lokalitě byla přítomnost přemaleb vyloučena. K vysvětlení této otázky jsme si vzali na pomoc Ramanovu spektroskopii, která by měla být schopna identifikovat případnou přítomnost extrémně vzácného přírodního pigmentu krokoitu ($PbCrO_4$). Nicméně stáří a stav maleb a výsledná nízká koncentrace přítomných pigmentů získání této informace neumožnila. Z provedených 24 analýz na vyobrazení světice byla ze spekter viditelná pouze přítomnost materiálů vápenné omítky a dále jediného z přítomných pigmentů – konkrétně rumělky. Průběh vlastního měření je znázorněn na obrázku 8. *(obr. 8)* Při následné analýze pigmentů během studia odebraných vzorků v laboratoři pak byla využita zejména Ramanova spektroskopie v mikro-uspořádání – vzhledem k nízkým koncentracím pigmentů i v mikrovzorcích byla využita její hlavní přednost v podobě vysokého prostorového rozlišení a možnost analýzy až jednotlivých pigmentových zrn. Díky tomu mohl být v malbách bezpečně identifikován přírodní temně žlutý krokoit. V malbách byly laboratorně detekovány i další pigmenty (atakamit jakožto degradační produkt azuritu, minium a jeho degradační produkty, již zmíněná rumělka, uhlíkatá čerň apod.). Celá případová studie je podrobně popsána v článku Hradila a kol. (2014). V tomto případě tedy přenosné Ramanovy spektrometry neposkytly očekávané spektrum výsledků, zřejmě zejména vzhledem k nízké koncentraci pigmentů v měřených nástěnných malbách. Na této ukázce je velmi dobře dokumentována již výše zmiňovaná selektivnost metody. Materiály jako je rumělka poskytují velmi silný signál v Ramanově spektru, takže je možné je detekovat i v malém množství a signál je dostatečně silný i v případě, kdy jiný přítomný materiál způsobuje fluorescenci. Naopak Ramanova spektroskopie nemusí „vidět“ některé pigmenty, i když tvoří hlavní složku studované oblasti – typickými zástupci materiálů s nízkým Ramanovým rozptylem jsou hlinky, kterými se podrobně zabývá Košařová a kol. (2013). Setkáváme se zde s problémem detekčního limitu, který je ale velmi obtížné stanovit. Nezávisí totiž pouze na koncentraci měřeného pigmentu, ale i na použité technice malby a s ní související přítomnost dalších (i organických) materiálů, popř. na probíhajících degradačních procesech. Úvahu nad problematičností detekčních limitů v Ramanově spektroskopii publikovali např. Vandenabeele a Moens (2012).

Obr. 7 *Vzácné nástěnné malby datované do konce 13. století v kostele sv. Havla v Kuřívodech s vyobrazením sv. Doroty s Ježíškem (foto V. Potůček)*

Obr. 8 *Měření přenosným Ramanovým spektrometrem s vláknovou optikou (B&W TEK iRaman Plus, firma Nicolet CZ) na nástěnné malbě v Kuřívodech (foto D. Hradil)*

Úspěšné použití Ramanovy spektroskopie na nástěnné malby popisuje např. Lauwers a kol. (2014), kteří se rovněž zaměřují na aspekty přenosných Ramanových spektrometrů důležitých pro studium výtvarných děl. Irazola a kol. (2012) analyzovali nástěnné malby pocházející z 16. století a byli schopni rozlišit nemalé množství pigmentů zahrnující např. olovnato-číničitou žluť, masikot, goethit nebo minium. Stejně jako v případě Kuřívod byla úspěšně naměřena rumělka. Nástěnné malby ze stejného období na klenbě antverpské katedrály úspěšně analyzovali Deneckere a kol. (2010), přičemž mezi identifikované materiály patřily olovnaté pigmenty (minium, olovnatá běloba, masikot a olovnato-číničitá žluť), rumělka, hematit a azurit.

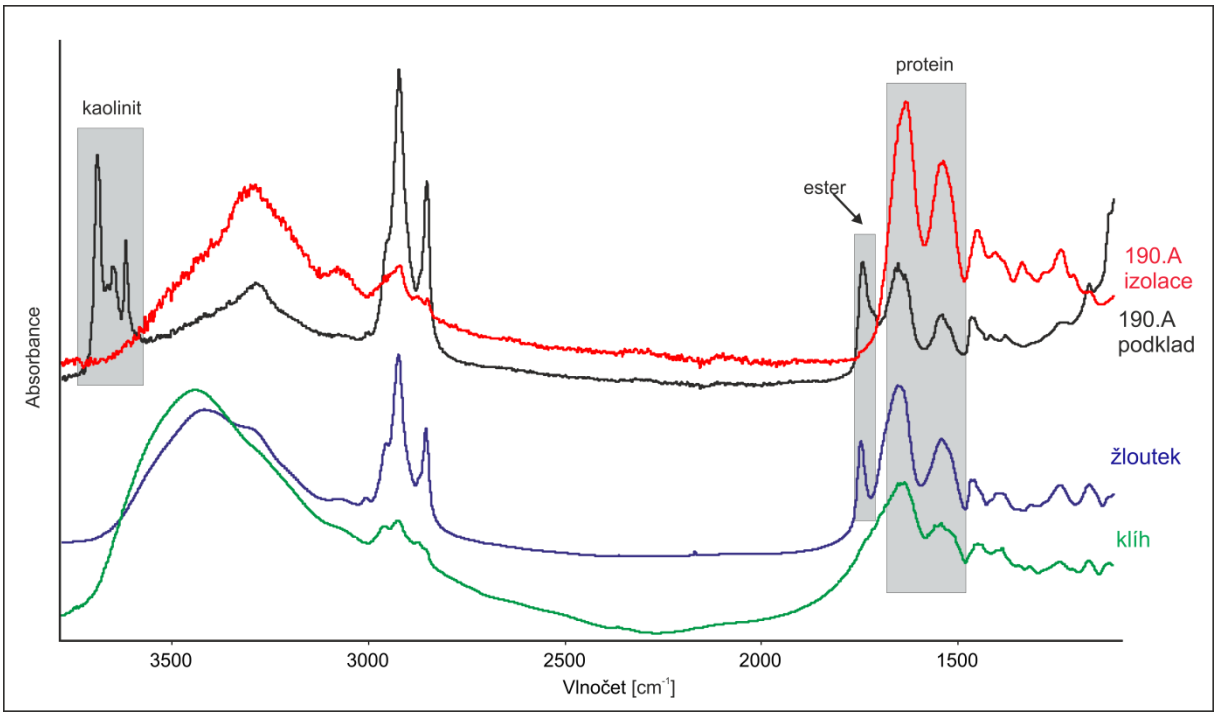
Mezi v literatuře publikovanými naměřenými pigmenty jasně převládají materiály se silným signálem v Ramanově spektru, zejména olovnaté pigmenty a rumělka. Jen některé případové studie byly zároveň podpořeny prvkovou rtg. fluorescenční analýzou, a s ohledem na výsledky získané studiem maleb v Kuřívodech je potřeba zdůraznit, že výčet pigmentů detekovaných pomocí přenosných Ramanových spektrometrů je jen ve výjimečných případech úplný. Proto je vždy třeba kombinovat analýzu Ramanovou spektroskopií s dalšími metodami, a jako velmi vhodná se jeví již zmiňovaná přenosná rtg. fluorescence.

2.4.2. Přenosná infračervená spektrometrie

Jak infračervená, tak Ramanova spektroskopie jsou metody vhodné pro analýzu anorganických i organických látek. Nicméně výzkum naznačil, že IČ je o něco vhodnější pro analýzu organických látek než spektroskopie Ramanova. Díky IČ spektroskopii bylo např. možné identifikovat laky nanesené na vybraných modelových podkladových vrstvách rozebíraných v podkapitole 2.3. *(tab. 2)* Důraz na analýzu organických látek byl tedy kladen i při testování IČ spektroskopie v rámci tohoto výzkumu. Mezi oblasti zájmu patřil zejména vliv penetrační hloubky metody na analýzu a detekční limity pojiv ve směsích.

Měření probíhalo pomocí dvou nástavců – pro techniku ATR a techniku DRIFT. Technika DRIFT je vhodná zejména pro práškové vzorky a vzorky se zdrsnělým povrchem. V takovém případě pak dochází k měření spekter bez spekulární (zrcadlové) složky. Nicméně u reálných vzorků tyto podmínky obvykle nelze zajistit; kvůli tomu pak dochází k naměření smíšených spektrálních projevů – difúzní i spekulární složky záření. Nezískáme tedy čistě difúzní DRIFT spektra, přestože měření proběhlo pomocí DRIFT nástavce. Proto budou v následujícím textu spektra tímto způsobem naměřená označována jako „spektra smíšeného odrazu“.

Penetrační hloubka. Testování penetrační hloubky ilustruje obrázek 9 *(obr. 9)*, na kterém jsou vyobrazena ATR spektra modelového vzorku emulzního hlinkového podkladu (Rotter Bolus 40503 Kremer Pigmente ve směsi se žloutkem a klihem), který byl ze dvou třetin kryt klihovou izolací. Spektra byla naměřena přenosným IČ spektrometrem s ATR hlavicí s diamantovým krystalem. Černé spektrum bylo měřeno v místě bez klihové izolace, a díky tomu je z něj možné vyčíst přítomnost minerálu kaolinitu, což je obvyklá hlavní složka hlinkových podkladů, a rovněž je v něm zaznamenána přítomnost emulzního pojiva, např. žloutku (výrazné pásy v oblasti pod 3000 cm^{-1} související s alifatickými řetězci, esterový pás na pozici 1740 cm^{-1} a proteinové amidové pásy mezi 1700 až 1500 cm^{-1}). Červené spektrum bylo měřeno v místě vzorku s klihovou izolací a díky malé penetrační hloubce záření nese toto spektrum informaci pouze o přítomné klihové izolaci.



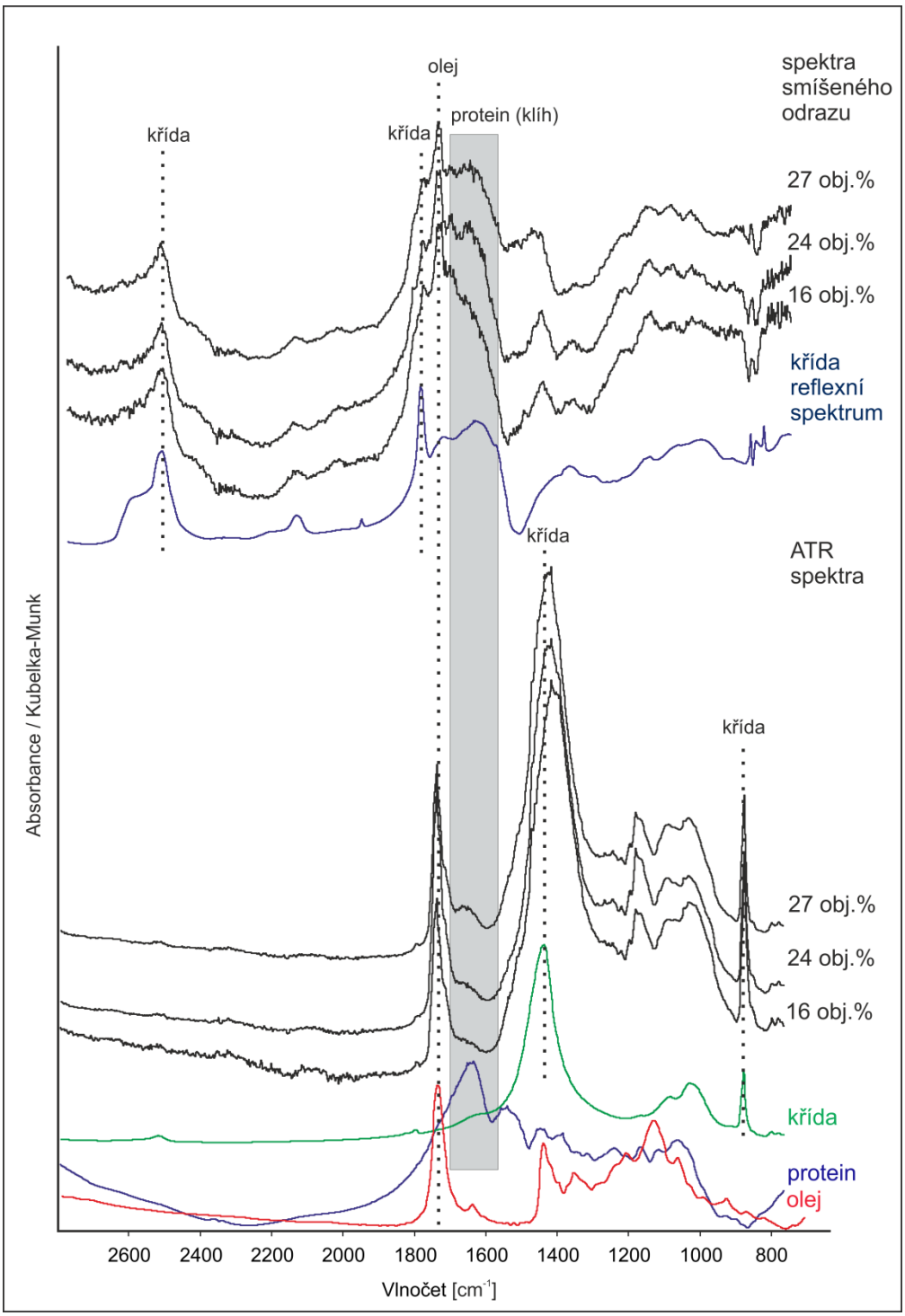
Obr. 9 *ATR spektra hlinkového podkladu bez klihové izolace (černé spektrum) a s klihovou izolací (červené spektrum) s vyznačenými charakteristickými pásy hlavních složek. Pro srovnání jsou zobrazena rovněž referenční spektra žloutku a klihu*

Použitá ATR technika (v tomto případě s diamantovým krystalem) obecně dosahuje nejnižší penetrační hloubky v rámci reflexních IČ technik; u testovaného IČ spektrometru je výrobcem uváděna penetrační hloubka kolem 2 µm pro ATR techniku a v rozmezí 200 – 500 µm pro DRIFT techniku. Při měření technikou DRIFT tak obecně nelze vyloučit získání signálu nejenom z povrchu, ale i z barevné vrstvy nacházející se pod vrstvou laku.

Detekční limity. Mezi nejrozšířenější historická pojiva patří olej, již zmiňovaný žloutek/vejce a klih. Konkrétní detekční limity se liší jak pro různá pojiva, tak i zvolenou měřící techniku. Z naměřených dat vyplývá, že olejové pojivo ve směsi s uhličitanem vápenatým má C=O pás esterové skupiny na 1741 cm^{-1} rozpoznatelný i při nízkých koncentracích (kolem 4 obj. %) olejového pojiva a ve vzorcích se vzrůstající koncentrací roste i jeho intenzita ve spektru, což bylo pozorováno jak ve spektrech získaných technikou ATR, tak ve spektrech smíšeného odrazu. V případě klihu v komplikovanějších směsích, jako je třeba olovnatá běloba ($PbCO_3$) s horskou křídou ($CaCO_3$) pojená směsí oleje a klihu *(obr. 10)*, je jeho přítomnost ve spektrech špatně rozpoznatelná a podle modelových měření je klih spolehlivě rozpoznatelný až od 24 obj. % klihu ve vzorku (ATR technika), což je téměř jedna čtvrtina celkového

objemu (!). U spekter získaných DRIFT technikou (se smíšeným odrazem) je identifikace klihu o to komplikovanější, že dochází k deformaci pásů uhličitanů v oblasti kolem 1650 cm^{-1}, což je oblast výskytu charakteristických pásů proteinového (v tomto případě klihového) pojiva.

Obr. 10 *IČ spektra uhličitanových podkladů (olovnatá běloba + křída pojená olejem a klihem) s postupným nárůstem klihového pojiva. Porovnání spekter získaných technikami ATR a DRIFT (spekter smíšeného odrazu)*



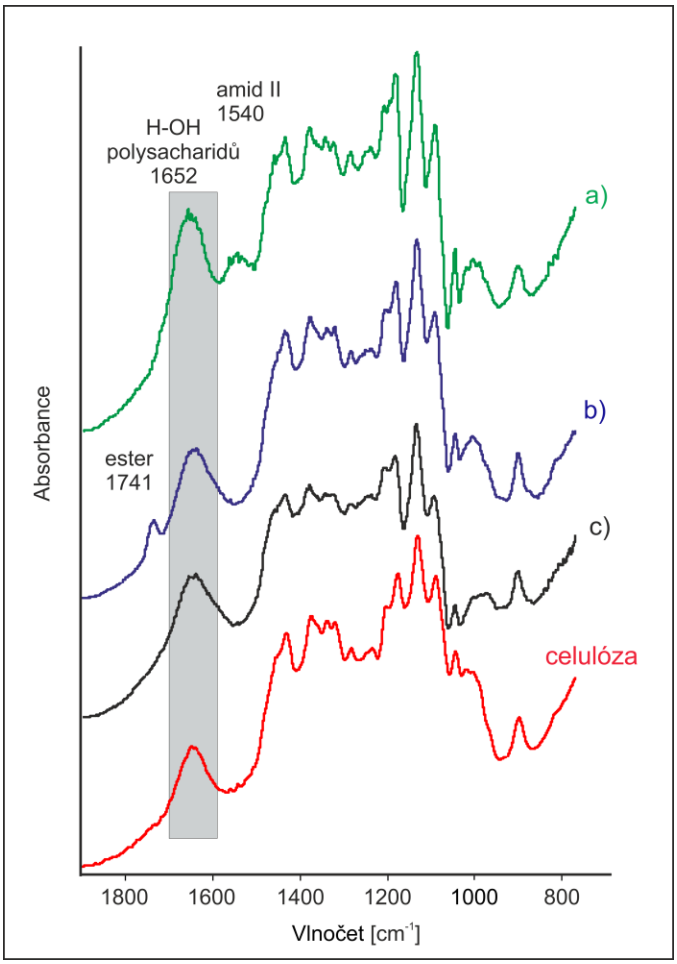
Jak je uváděno v práci Miliani a kol. (2011), dochází u měření IČ spektroskopií technikou spekulární reflektance (jejíž výstupy jsou do jisté míry podobné spektrům smíšeného odrazu) pokaždé ke stejným deformacím hlavních pásů anorganických pigmentů ze skupiny uhličitanů, síranů a křemičitanů, a tyto

deformace jsou stejné jak pro čisté referenční pigmenty, tak při výskytu těchto pigmentů v heterogenních vrstvách malířských děl. Proto lze srovnávat naměřená spektra přímo s reflexním spektrem uhličitanu vápenatého s deformacemi, viz *obr. 10*.

Detekční limity v rámci infračervené spektroskopie obecně nejsou známy. Náš výzkum naznačil, že tyto limity mohou ve směsích dosahovat extrémních hodnot (v popsaném případě klihu ve směsi dokonce až 24 obj. %), proto jsme se rozhodli aplikovat tuto metodu na díla s jednodušší výstavbou, a to konkrétně malbu na papíře.

Ukázka využití metody v reálném případě

Pro testování identifikace jednoduché malby na papíře byly vybrány malby se signaturami Oty Janečka, Josefa Čapka a Emila Filly. (Hradilová a Hradil, 2013) Ukázalo se, že analýza organických pojiv je značně ztížena překryvem se signálem celulózy, hlavní složky papírových podložek. U maleb „Dívka“ (1938) a „Akt“ (signováno Otou Janečkem bez datace) bylo detekováno malé množství vosku pocházející z pastelů použitých pro jejich tvorbu. Tři malby se signaturou Josefa Čapka („Postava“ – 1916, „Kubistická postava ženy“ – 1915, „Kubistická hlava?“ – datace neuvedena) byly malovány akvarelem, kde se využívá jako pojivo arabská guma nebo dextrin (modifikovaný škrob). Vzhledem k tomu, že obě tato pojiva patří do skupiny polysacharidů – stejně jako celulóza, nebylo možné jejich přítomnost v IČ spektrech samostatně stanovit. U malby „Kubistická hlava“ (1912) od Emila Filly byl kromě celulózy jako jediná organická složka identifikován akrylát, který byl zřejmě využit jako impregnace celého povrchu malby. Jeho silný signál překryl případné pásy organického pojiva použitého při tvorbě malby (Košařová a kol., 2015).



IČ spektroskopii lze využít i k rozlišení hlavních organických aditiv ve vlastní papírovině. *(obr. 11)* Přítomnost organických pásů ve spektrech indikovalo buďto klížený papír (amidový pás v oblasti kolem 1540 cm^{-1}), voskovaný papír (esterový pás v oblasti 1740 cm^{-1}), případně obyčejný papír bez organických aditiv, kdy měření prokázalo jen přítomnost charakteristických pásů celulózy. Na obrázku 12 *(obr. 12)* je znázorněn vlastní průběh měření při testování IČ spektrometru na malbě na papíře se signaturou Emila Filly.

Obr. 11 *Spektra smíšeného odrazu papírových podložek rozlišených podle hlavních organických aditiv: a) klížený papír, b) voskovaný papír, c) papír bez organických aditiv*

Obr. 12 *Měření pomocí testovaného IČ spektrometru – „Kubistická hlava“, 1912 se signaturou Emila Filly (foto J. Hradilová)*

Vzhledem k tomu, že mobilní IČ spektrometrie je stále ještě novou metodou, publikovaných prací, které popisují její využití na poli výtvarného umění, je zatím pouze několik. Zahrnují zejména použití spektrometru s vláknovou optikou pro identifikaci různých pigmentů a pojiv, a to i v malbě na papíře (Buti a kol., 2013; Miliani a kol., 2011). V ruce držená varianta mobilního přístroje, která byla testována v rámci tohoto výzkumu, byla použita Irazolou a kol. (2012) pro analýzu zejména organických látek přítomných v nástěnných malbách, které nebyly zachyceny při měření Ramanovou spektroskopií. Autoři tak potvrzují předpoklad, že pro měření organických látek v rámci výtvarného umění je o něco vhodnější infračervená spektroskopie.

2.5. Formulace obecného postupu pro praktické využití spektroskopických metod v průzkumu malířských děl

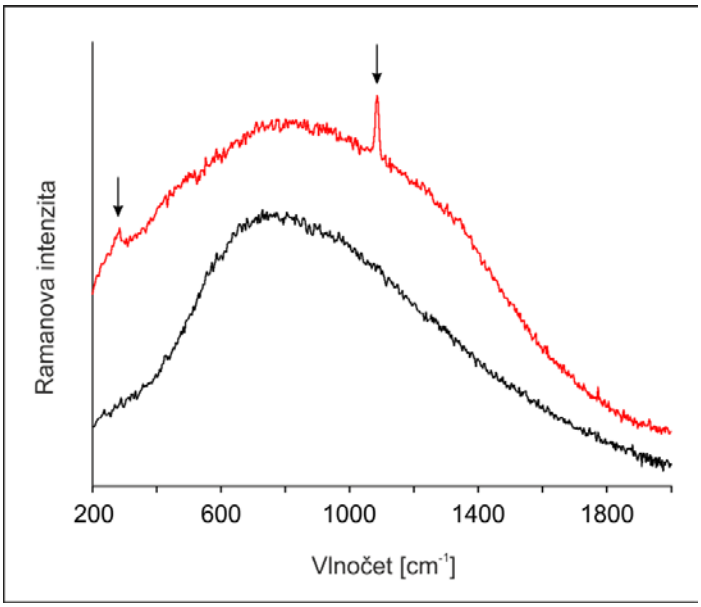
Průzkum malířských děl tradičně začíná pečlivou vizuální prohlídkou a fotodokumentací. Následně přichází na řadu neinvazivní analytické metody. U závěsných obrazů je relativně rozšířené použití zobrazovacích metod využívajících různé vlnové délky záření – ultrafialové, infračervené nebo rentgenové, tedy reflektografie a radiografie, i když v současné praxi je jejich provedení mnohdy omezeno finančními možnostmi a vlastním ohodnocením restaurování. Tyto metody pomohou rozklíčovat původní malbu a druhotné zásahy, a v případě radiografie mohou naznačit i materiálové složení použitých pigmentů. Další rozšíření informací o materiálovém složení je však vysoce žádoucí; v takovém okamžiku je optimální použít přenosnou rentgen-fluorescenční analýzu (XRF), která detekuje prvkové složení v měřeném místě, a na ni navázat přenosnými spektroskopickými metodami, které pomohou materiály charakterizovat i po strukturní stránce – je-li to v daném případě s ohledem na výše popsané limity smysluplné a vhodné. I bez odběru vzorků je tak možné zejména díky kombinaci XRF a spektroskopického měření ve stejných místech specifikovat přítomné malířské materiály. Je však třeba mít na paměti omezení těchto metod v kombinaci s plně neinvazivním přístupem; obě metody (IČ i Raman) získávají informace především z povrchu, proto je množství informací do jisté míry limitováno.

2.5.1. Ramanova spektroskopie

První krokem pro měření přenosnou Ramanovou spektroskopií je zvážení výběru konkrétního přístroje; při něm je třeba zvážit následující parametry:

- vlnová délka laseru (testování naznačilo, že nejuniverzálnější je vlnová délka v blízké IČ oblasti, nejčastěji 785 nm)
- spektrální rozlišení (nejlépe alespoň 8 cm^{-1}, horší může znesnadnit interpretaci)
- spektrální rozsah (alespoň 200 – 2000 cm^{-1}, čím větší, tím lépe)
- váha (přístroj bude držen v ruce)
- výdrž baterie, pokud měření bude probíhat v místě bez dostupného napojení na elektrickou síť

Jak zmiňuje Vandenabeele a kol. (2007), laser o vlnové délce 785 nm je dobrým kompromisem pro studium většiny malířských materiálů, nicméně modré a zelené pigmenty mohou být problematické; pro ně je obecně vhodnější laser o vlnové délce 532 nm. Zcela zásadním a často špatně předvídatelným efektem při měření je totiž fluorescence materiálu při použití laseru určité vlnové délky. Fluorescenční signál může částečně či zcela překrýt charakteristické Ramanovy pásy ve spektru a znemožnit tak identifikaci měřené látky. Klasická ukázka vybuzeného čistě fluorescenčního signálu bez jakékoli výpovědní hodnoty je na obrázku *(obr. 13)*; toto spektrum je pak doplněno o ukázku kombinace fluorescence s částečně viditelnými charakteristickými Ramanovými pásy. Výskyt fluorescence při měření určitou vlnovou délkou částečně závisí na barvě (a s tím souvisejícím chromoforu) materiálu, nicméně mnohdy jsou důvody neznámé. Proto je (pokud to situace umožňuje) ideální mít k dispozici přístroje s různou vlnovou délkou laseru – pokud materiál fluoreskuje pod 785 nm, může například poskytnout kvalitní spektrum při použití 532 nm nebo 1064 nm laseru. Dostupnost všech tří základních typů laserů (532 nm – zelený, 785 nm a 1064 nm – červené v blízké infračervené oblasti) najednou však bohužel není častá; jak již bylo zmíněno, nejuniverzálnější volbou je laser z blízké infračervené oblasti o vlnové délce 785 nm.



Obr. 13 *Černou barvou (dole) je vyobrazeno typické spektrum postižené silnou fluorescencí neumožňující identifikaci materiálu; červené spektrum (nahoře) obsahuje jak silný fluorescenční signál, tak dva rozeznatelné pásy charakteristické pro kalcit, v tomto případě přítomném ve vápenné omítce*

Po výběru vhodného přenosného přístroje je tak možné přistoupit k měření. Konkrétní nastavení a ovládání záleží na typu spektrometru, nicméně zásadní charakteristiky jsou obdobné. Přístroje obecně poměrně špatně snáší nízké teploty; v případě objektu, který je vystaven venkovním klimatickým podmínkám, je tedy vhodné načasovat měření na teplejší měsíce roku. V literatuře byly popsány i případy měření za nepříznivých podmínek (Jehlička a kol., 2010), nicméně nelze spoléhat na to, že všechny spektrometry jsou

obdobným způsobem odolné. Teploty, za kterých je garantována provozuschopnost přístroje, lze zjistit od výrobce.

Před vlastním měřením je potřeba vždy naměřit spektrum tzv. pozadí, které se následně bude odečítat od spektra analyzovaného vzorku; je tak provedena korekce přístrojových funkcí detekčního systému. Parametry měření pozadí by měly vždy odpovídat plánovanému nastavení při analýze vzorku. Pokud se nijak zásadně nemění prostředí, ve kterém měření probíhá, pozadí se nemusí načítat před každým měřením, nicméně vždy je potřeba ho naměřit při změně parametrů analýzy vzorku. Před začátkem měření je také vhodné změřit jedno spektrum látky, u které je přesně známa pozice pásů – nejlépe polystyrenový standard, případně diamant s jediným pásem na pozici 1332 cm^{-1}. Na tomto spektru si můžeme ověřit, jestli spektrometr funguje správně a nedochází k posunu naměřených pásů.

Při měření mezi základní nastavení patří: délka měření jednoho spektra (expoziční čas), počet akumulací (kolikrát se spektrum naměří – pro zvýraznění signálu měřené látky a potlačení šumu) a výkon laseru. Obecně platí, že delší měření zajistí kvalitnější spektrum vzhledem k potlačování šumu a k získání dostatečného signálu i u látek se slabším signálem v Ramanově spektru. Na druhou stranu v případě, že je přístroj držen z ruky, je třeba vzít v úvahu, jak dlouho lze spektrometr udržet v neměnné poloze. Při testování se osvědčilo nastavení 5 vteřin (délka měření jednoho spektra) a 5 akumulací, délka celého měření tak odpovídá 25 vteřinám. Při rozhodování o délce měření je však společně s nastavováním výkonu laseru nutné vzít v úvahu potenciální termální degradaci měřeného materiálu. To je největší riziko při měření uměleckých děl – vzhledem k tomu, že k vybuzení Ramanova rozptylu se používá laser, při necitlivém nastavení může laser zkoumané místo přespříliš ohřát a dojde tak k malému lokálnímu poškození. Zejména v případě tmavě zbarvených látek, které hodně absorbují, nebo třeba citlivějších organických materiálů (olejomalby, tempery, laky) je vhodné použít i kratší načítací časy (2 vteřiny, 2 akumulace) a nižší výkon laseru. Na rozdíl od laboratorních přístrojů, kde lze výkon nastavit velmi detailně, u přenosných je nastavení obvykle omezeno na nízký – střední – vysoký výkon, s případnými mezistupni. U historických anorganických pigmentů bylo dosahováno dobrých výsledků při středním výkonu, jakmile ale panují pochybnosti, je vhodné nastavit výkon nízký. Omezením načítacích časů a výkonu laseru však velmi klesá kvalita dosahovaného spektra. Roste šum kvůli nízkému množství naměřených spekter a nízký výkon laseru vybudí pouze malé množství Ramanova signálu z měřeného materiálu. V některých případech to může vést až k nemožnosti spektrum interpretovat. Je tedy třeba mít vždy na paměti vhodnou rovnováhu mezi zajištěním dobrého spektra (kvůli němuž se měření provádí a je důležitým výstupem) a případným rizikem drobného termálního poškození. Vzhledem k šíři typů malířských materiálů nelze obecně doporučit jedno konkrétní nastavení. Určitým vodítkem mohou být publikované výstupy z měření na materiálech a objektech podobného typu (nástěnné malby (Irazola a kol., 2012; Appolonia a kol., 2009), závěsné obrazy (Van de Voorde a kol., 2014), malba na papíře (Cesaratto a kol., 2013)).

V rámci měření je velmi vhodné kombinovat analýzu přenosnými spektrometry s přenosnou XRF analýzou. Pečlivá dokumentace míst měření je zásadní pro pozdější správnou interpretaci, která je při souběhu s XRF měřeními výrazně usnadněna. Vzhledem k tomu, že mnohé přenosné spektrometry automaticky neukládají zároveň se spektrem informace o použitém nastavení, je vhodné si zapisovat podmínky měření (nastavené parametry) pro pozdější srovnání.

Interpretace spekter. Interpretace spekter probíhá pomocí srovnání se spektry referenčními. Při vyhodnocování může být několik jevů problematických. Spektrum může např. obsahovat charakteristické pásy více látek najednou; tyto pásy se navíc mohou překrývat. Pro správnou identifikaci a rozřazení pásů k jednotlivým složkám je velmi užitečná již zmíněná prvková analýza XRF, která pomůže lépe definovat přítomné materiály. Je také velmi prospěšné mít představu o tom, jak

přibližně vypadají spektra materiálů očekávatelných podle analýzy XRF. Některé látky mají totiž své nejintenzivnější pásy v oblasti mimo běžný rozsah přenosných Ramanových spektrometrů. Mezi ně patří např. atakamit, bazický chlorid měďnatý, který vzniká mimo jiné jako produkt solné koroze měďnatých pigmentů na nástěnných malbách. Má sice několik charakteristických pásů v oblasti pod 1000 cm^{-1}, ale s nízkou intenzitou – ty mohou být snadno překryty pásy jiných látek; nejintenzivnější pásy se nacházejí až v oblasti okolo 3500 cm^{-1}.

Dalším problematickým efektem je různá úroveň signálu v Ramanově spektru, kterou jednotlivé látky poskytují. Materiály se silným signálem, mezi něž patří např. rumělka (HgS), tak poskytnou spektrum i ve velmi nízkých koncentracích. Naopak některé materiály se slabým signálem se nemusí ve spektru vůbec projevit, přestože tvoří dominantní složku ve zkoumaném místě měření. Typickým zástupcem materiálů se slabým signálem v Ramanově spektru jsou hlinky. Přírodní hlinky běžně obsahují velké množství jílových minerálů s příměsí hematitu (Fe_2O_3), a (kromě dalších složek) v některých případech i malé množství anatasu (TiO_2). Jak podrobně rozpracovává Košařová a kol. (2013), Ramanova spektra barevných hlinek jsou tvořena často pouze spektry hematitu nebo anatasu, přestože anatas je přítomen max. v jednotkách procent. Opět v tomto případě vyvstává důležitost prvkové analýzy místa měření – mohla by být učiněna zcela mylná interpretace, že v daném místě došlo k retuším a byla zde aplikována titanová běloba. Přitom se jedná pouze o přírodní běžně nacházenou příměs hlinek. S tématem poskytovaného signálu v Ramanově spektru souvisí i otázka koncentrace detekovatelných malířských materiálů. Testování na reálných nástěnných malbách z konce 13. století poukázalo na fakt, že u maleb ve špatném stavu, ve vysokém stupni vymytí pigmentů a se sníženou barevností analýza Ramanovým spektrometrem nemusí poskytnout očekávané množství informací. Přestože analýza probíhala v místech s ještě patrnou barevností malby (fragmentární – degradovanou malbou), většina spekter obsahovala pouze pásy pocházející z omítky (kalcit, křemen), a byly detekovány pouze látky se silným signálem v Ramanově spektru (např. již výše zmíněná rumělka).

Dalším významným aspektem, který je při vyhodnocování třeba vzít v úvahu je, že stejná látka může mít mírně odlišná spektra při měření různými vlnovými délkami, a to zejména s ohledem na intenzitu pásů. Jak uvádějí Trentelman a Havlik (2004) na příkladu hematitu a ftalocyaninové zeleně, různá intenzita je zřejmě způsobena tzv. rezonančním zesílením závislým na zvolené vlnové délce. U ftalocyaninové zeleně se sice pozice většiny pásů nemění, ale varíruje jejich intenzita a některé z nich jsou dokonce viditelné pouze ve spektrech naměřených lasery o vlnové délce 488 nm a 514 nm, zatímco u spekter získaných pomocí 633 nm a 785 nm chybí. Tento efekt může komplikovat zejména automatické vyhledávání a přiřazování spekter v databázích. Při zpracovávání naměřených spekter na výtvarných dílech je pak vhodné uchýlit se k ručnímu porovnávání (kde je okruh možných přítomných látek zúžen měřením XRF) a rešerši odborné literatury – počet publikací zabývající se problematikou různosti spekter za použití různých vlnových délek laserů stabilně roste. Tato odlišnost spekter může dále souviset i s minoritními/stopovými příměsemi v měřené látce. Při použití určitých vlnových délek mohou některé příměsi způsobit vznik tzv. fluorescenčních pásů, které ve spektru doplňují charakteristické pásy samotné čisté zkoumané látky. Mezi příměsemi, které tyto fluorescenční pásy mohou vyvolat, jsou např. prvky vzácných zemin (dysprosium, neodym…). Tento efekt byl popsán v rámci malířských materiálů na fluoritu, který byl ve středověku používán jako fialově zbarvený minerální pigment (Čermáková a kol., 2015).

V případě, že je měření nevhodně nastaveno, může dojít k termální degradaci studovaného materiálu. Obvykle je toto poškození vizuálně odhalitelné, zejména při měření na laboratorním mikrospektroskopu, kdy je výkon laseru soustředěn na velmi malou plochu několika mikrometrů a

„popálení“ se projeví jako drobná černá skvrnka v místě měření. Může se ovšem stát, že poškození se projeví třeba jen malou změnou barvy. V každém případě termálního poškození naměřené spektrum obvykle odpovídá již degradačnímu produktu, což může vést k mylným interpretacím ohledně díla i jeho stavu. K takovýmto omylům došlo i v několika vědeckých publikacích zabývajících se významnými malířskými díly, např. Andalò a kol. (2001) a Smith a kol. (2001). Tyto příklady jen zdůrazňují potřebu hlubší znalosti metody, jejích předností, ale i nástrah, pro úspěšnou aplikaci v oblasti studia malířských děl.

2.5.2. Infračervená spektroskopie

Postup při měření infračervenou spektroskopií je do jisté míry obdobný postupu měření pomocí Ramanovy spektroskopie. Na druhou stranu má svá specifika vycházející zejména z různých typů použitelných technik (ATR, DRIFT, SR).

Měření může probíhat přímo „z ruky“, kdy je veškeré ovládání umístěno na vlastním přístroji, přes dokovací stanici, kdy je přístroj napojen na počítač, naměřená data jsou do něj přenášena a v přiloženém softwaru je možné měnit parametry samotného měření, nebo měření probíhá pomocí vláknové optiky, kdy je v ruce držena pouze sonda napojená na vlastní spektrometr. V rámci testování se měření v dokovací stanici příliš neosvědčilo – díla je nutné přikládat „shora“ na spektrometr, což je poněkud nepraktické.

Ať už měření probíhá „z ruky“ nebo pomocí přístrojů s vláknovou optikou, před vlastním měřením vzorku je – stejně jako u Ramanovy spektroskopie – vždy potřeba změřit pozadí, které se následně bude odečítat od spektra analyzovaného vzorku. U techniky DRIFT a spekulární reflektance se pro změření pozadí používá jako referenční vzorek zlatý plíšek, který poskytuje plný odraz; u ATR techniky se žádný referenční vzorek nepřikládá, stačí změřit volný prostor před ATR krystalem. Nastavení počtu akumulací a jejich délky při měření pozadí musí být shodné s plánovaným nastavením při analýze vzorku. Pokud se nijak zásadně nemění prostředí, pozadí se nemusí načítat před každým měřením, ale vždy je potřeba ho naměřit při změně parametrů analýzy vzorku.

Při měření ATR technikou (a tedy přítlakem krystalu přímo na vzorek) je pro získání kvalitního spektra důležité, aby byl přístroj v optimálním kontaktu s povrchem studovaného objektu – přítlak se při měření „z ruky“ vytváří manuálně. To může být vzhledem k váze některých přístrojů (v případě testovaného 3,18 kg) obtížné, proto je vhodné zvolit kratší časy měření: např. 32 akumulací po 1 s, výsledné měření tak trvá půl minuty. Obdobné platí i pro měření technikou difúzní či spekulární reflektance – je potřeba zajistit, aby měření probíhalo ze stejného místa, aby se se spektrometrem nepohnulo. Pokud měření probíhá pomocí vláknové optiky a odpadá tak držení těžkého přístroje v ruce, je možné nastavit vyšší počet akumulací a také delší expoziční časy, např. 64 akumulací po 2 s. Delší měření zajistí nižší míru šumu a kvalitnější spektra. U infračervené spektroskopie navíc (na rozdíl od Ramanovy spektroskopie) nehrozí termální poškození vzorku, proto lze délku měření přizpůsobovat čistě podle praktických a časových možností. Na druhou stranu při ATR měření hrozí jisté nebezpečí poškození předmětu přítlakem. Pro získání kvalitních spekter metodou DRIFT je nezbytné docílit kontaktu záření s předmětem v celé ploše výstupní štěrbiny záření, která se u ručních přístrojů pohybuje okolo 5 mm. Tato technika dosahuje obvykle o něco horších spekter než ATR, nicméně vzhledem k absenci přítlaku nehrozí jakékoli poškození díla.

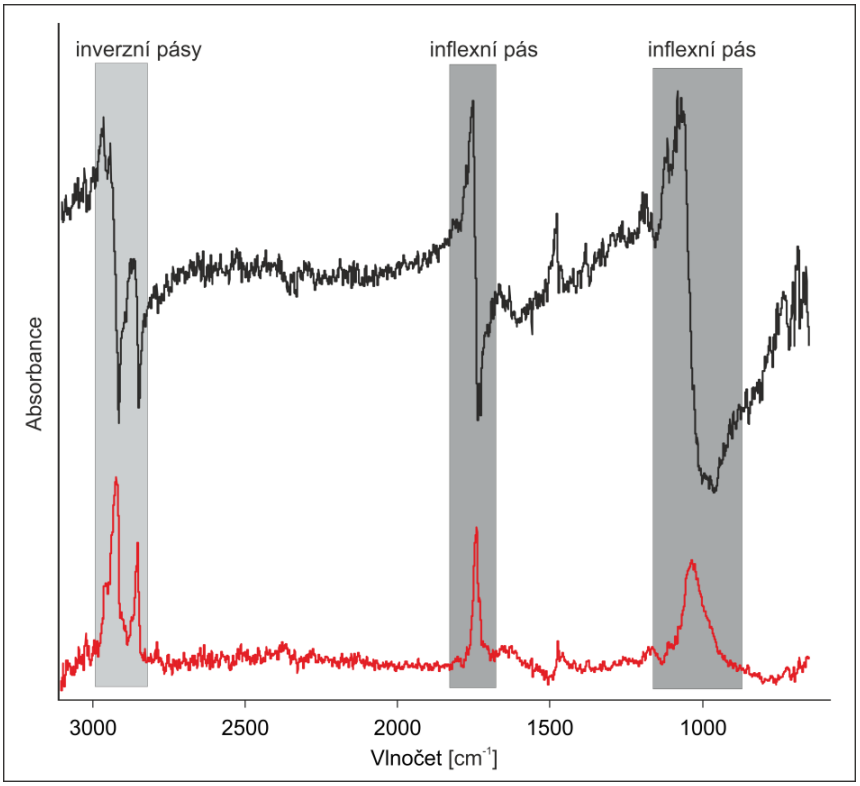
V případě, že je přístroj v měřícím režimu, obvykle celou dobu svítí zdroj spojitého infračerveného záření. Chceme-li od přístroje na delší dobu odejít, je vhodné nechat objektiv odkrytý a nestavět do dráhy paprsku žádný předmět, případně přístroj rovnou vypnout. Výhodou ručního přístroje je rychlý

náběh infračerveného paprsku a jeho kalibrace do několika sekund; měření tak může být započato ihned po (znovu)zapnutí přístroje.

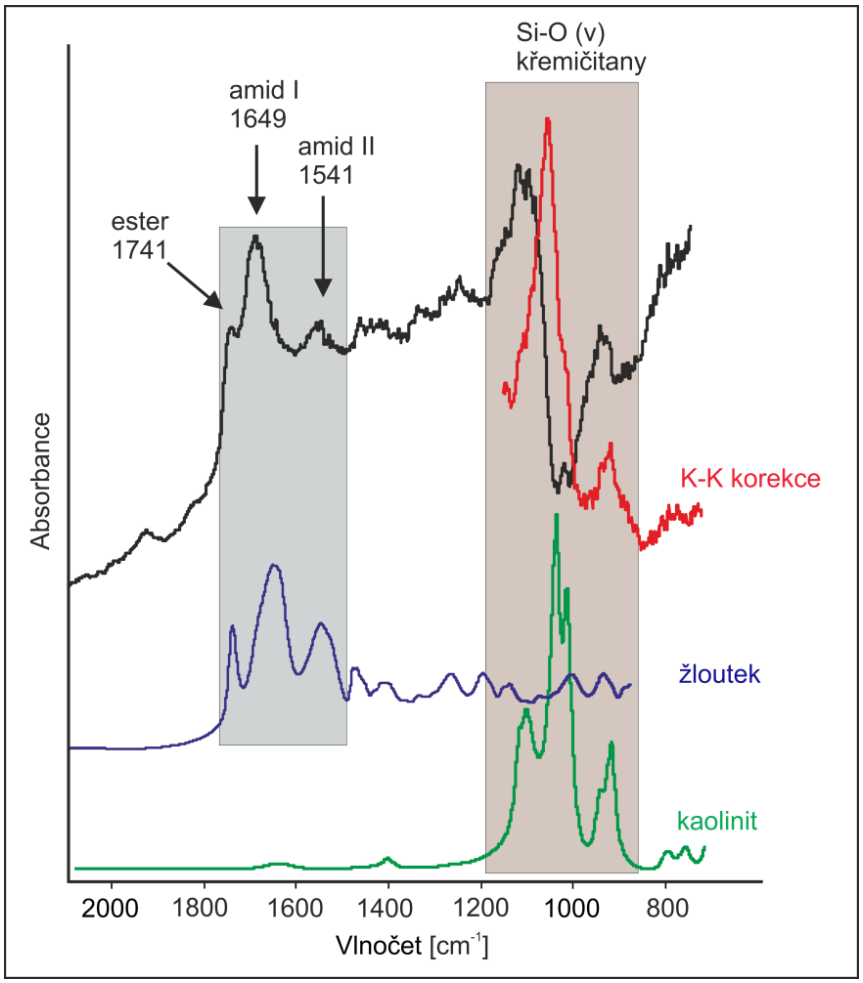
Interpretace spekter. Interpretace spekter v infračervené spektroskopii je (zejména v případě DRIFT a SR technik) o něco komplikovanější, než v případě Ramanovy spektroskopie. Při vyhodnocování je také třeba mít na paměti, že zejména technika ATR má nízkou penetrační hloubku záření a signál je tak sbírán pouze z povrchu objektů. Jednotlivé vrstvy malby ve složitých vícevrstvých malbách tak lze analyzovat jen v souvislosti s restaurováním, po sejmutí svrchních laků nebo v restaurátorských sondážích.

Po úspěšném změření nadchází interpretace spekter, přičemž zejména v případě organických látek je třeba postupovat velmi opatrně. V přítomnosti více látek (včetně anorganických pigmentů) dochází k překryvu pásů, které je třeba znát. Například esterový pás (přibližně v oblasti 1740-1750 cm^{-1}) a pásy alifatických řetězců (v oblasti pod 3000 cm^{-1}) má velké množství organických látek, mezi něž patří i velmi rozšířený olej. Žloutek nebo celé vejce mají olejovou i proteinovou složku (s amidovými pásy mezi 1700 až 1500 cm^{-1}); jejich spektra by tak mohla být mylně interpretována jako směs oleje a klihu. Správnou interpretaci dále ztěžuje, že v případě reálných vzorků/objektů jsou získaná spektra často méně kvalitní než v případě modelových vzorků.

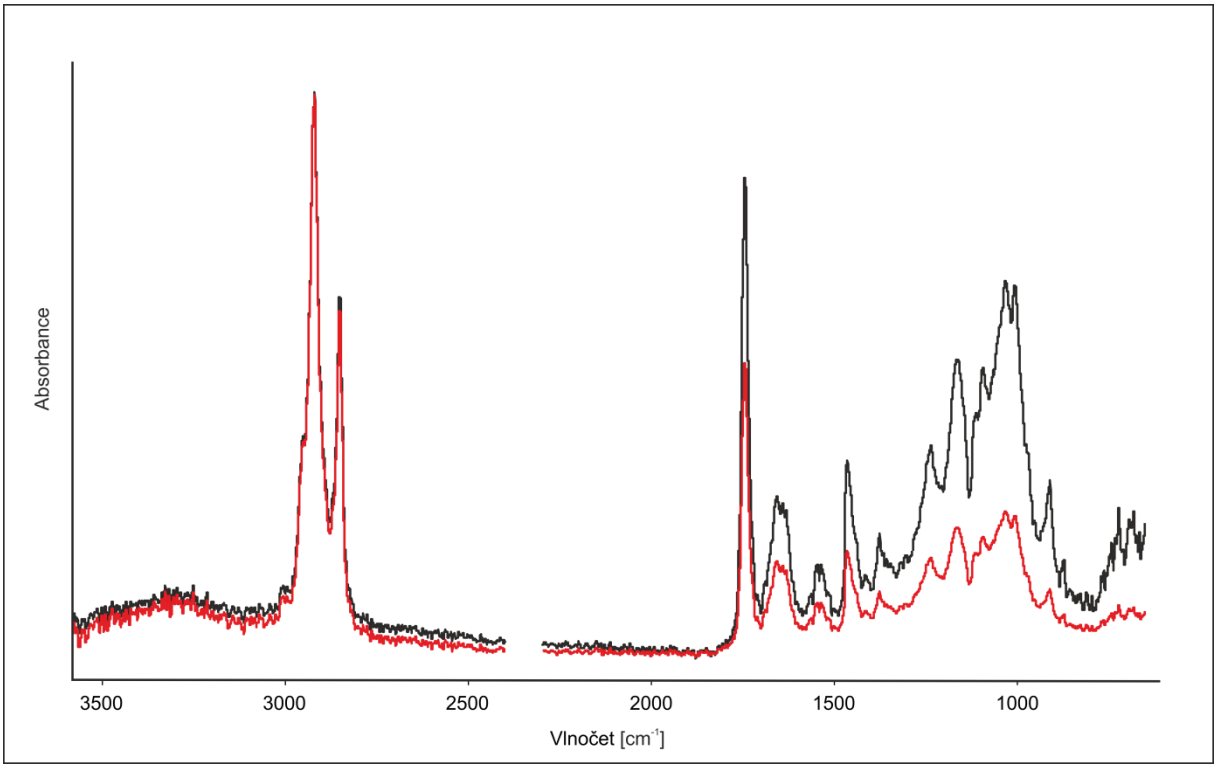
U techniky DRIFT i techniky spekulární reflektance dochází k výskytu deformací ve spektrech, zvláště pokud má objekt heterogenní složení o různé zrnitosti a nerovný povrch. Jak již bylo zmiňováno výše, měření reálných vzorků nástavcem pro DRIFT techniku navíc často ústí v získání spekter „smíšeného odrazu“, tedy s difúzní i spekulární složkou. Deformované pásy (inverzní – tedy pásy přesně opačné a inflexní – v derivativní podobě, tedy v jakémsi zákmitu, kdy reálná pozice pásu odpovídá středu zákmitu, viz *obr. 14)*, je možné upravit ve vyhodnocovacím programu pomocí tzv. Kramers-Krönigovy (K-K) korekce. Vzhledem k tomu, že vlivem „nedokonalosti“ vzorku může nastat situace, že ve spektru se nachází jak pásy normální, tak pásy deformované, použití K-K korekce by mělo být vždy zvažováno pro každé spektrum zvlášť, a to buď v celém rozsahu spektra *(obr. 14)*, nebo jen v oblasti deformovaných pásů. *(obr. 15)* Pokud K-K korekci použijeme, může se v některých případech stát, že dojde k posunu pozice pásu, a to i o 20 cm^{-1}, a může tak dojít k chybné interpretaci. Vždy je tak potřeba pečlivě zvážit, kdy a v jakém rozsahu korekci použít. Následně jsou spektra srovnávána se spektry získanými standardním transmisním měřením. Dalším z možných přístupů je naměření referenčních reflexních spekter jednotlivých složek (pigmentů a pojiv) nebo jednoduchých směsí, které se nejčastěji vyskytují v typu zkoumaného díla a použít je jako srovnávací spektra při interpretaci dat z měření reálných děl. Ne všechny deformace spekter je totiž možné odstranit algoritmem K-K korekce. Takový způsob postupu je popsán např. Buti a kol. (2013) a Miliani a kol. (2011); autoři pracují s neinvazivní IČ spektrometrií se spekulární reflexí a před samotnou analýzou malířských děl (nástěnné malby, malby na plátně a na papíře) si nejprve změřili reflexní spektra modelových vzorků pigmentů ve směsi s pojivy (zelené měďnaté pigmenty ve směsi s olejovým nebo proteinovým pojivem), případně čisté pigmenty očekávané ve studovaných malířských dílech, a jejich reflexní spektra pak použili jako srovnávací spektra pro identifikaci studovaných maleb. Jistým rizikem tohoto přístupu je však právě již zmiňovaná „nedokonalost“ měřených reálných vzorků/objektů. Při měření stejné látky, nicméně v jiném vzorku s jiným povrchem, jinou koncentrací látek apod. může dojít k odlišným deformacím pásů. Následně je vhodnější přístup pečlivé K-K korekce a srovnání s transmisními spektry. Při měření ATR technikou nedochází k deformacím pásů, nicméně metoda ovlivňuje jejich intenzitu – je proto vhodné spektrum před vyhodnocováním vždy upravit pomocí tzv. ATR korekce. *(obr. 16)*



Obr. 14 *Ukázka IČ spektra měřeného nástavcem pro DRIFT techniku (ovšem zachycující spektrum s téměř čistě spekulární spektrální složkou) s výskytem deformovaných pásu v celé oblasti (černé spektrum). IČ spektrum po K-K korekci v celém rozsahu spektra (červené spektrum)*



Obr. 15 *Deformované Si-O pásy křemičitanů (černé spektrum) a pásy po K-K korekci (červené spektrum). Doplněno o referenční spektrum kaolinitu v oblasti Si-O pásů křemičitanů (zelené spektrum) a referenční spektrum žloutku (modře)*



Obr. 16 *ATR spektrum před ATR korekcí (černé spektrum) a upravené spektrum po ATR korekci (červené spektrum)*

Přenosná infračervená i Ramanova spektroskopie tak mohou velmi významně rozšířit množství informací, které lze o studovaných objektech získat. Tato metodika však nerozebírá použití konkrétních přístrojů; je vhodné před samotným měřením uměleckých děl IČ či Ramanovým spektrometrem přístroj vyzkoušet na modelových vzorcích a upřesnit tak jeho vhodné nastavení i limity.

Díky své citlivosti ke struktuře zkoumaných materiálů spektroskopické metody vhodně doplňují prvkovou analýzu, umožňují poměrně rychlé a hlavně neinvazivní měření, a v případě nemožnosti odebrání vzorků poskytují jedinečný vhled do oblasti materiálového složení díla umožňující interpretace v rámci techniky malby důležité pro celkové zhodnocení zkoumaného objektu.

3. SROVNÁNÍ NOVOSTI POSTUPŮ

V zahraničí dochází k rozvoji přenosných spektroskopických metod pro použití v oblasti kulturního dědictví během posledních přibližně dvaceti let. Zejména Ramanova spektroskopie zažívá v poslední době boom, který je umožněn i technologickým rozvojem a čím dál širší nabídkou přenosných a cenově relativně dostupných spektrometrů. V České republice je zatím jejich použití pro analýzu výtvarného umění minimální, přestože mohou významným způsobem přispět ke znalosti o zkoumaném díle.

I přes stále se rozšiřující použití přenosných spektrometrů chybí vzhledem k časové náročnosti dostatečný metodický návod pro aplikaci v kulturním dědictví. V tom spočívá síla této metodiky, která uceleným způsobem představuje možnosti, ale také limity přenosné infračervené a Ramanovy spektroskopie pro použití na malířská díla. Je totiž velmi důležité si být vědom nejenom kladů, ale i právě omezení představovaných metod – a přistupovat k měření a zejména následnému vyhodnocování dostatečně kriticky. I v zahraniční literatuře se zatím setkáváme zejména s případovými studiemi, které se nezabývají šířeji aplikací přenosných spektrometrů do praxe a které přistupují k získaným výsledkům nekriticky, bez kombinování s dalšími metodami (které je zejména s přenosnou

rtg. fluorescenční analýzou velmi přínosné). A jak tato metodika jasně ukazuje, spektroskopické metody nejsou vhodné pro primární screening díla a jeho celkovou charakterizaci, neboť jimi poskytované informace mohou být selektivní.

Přenosné infračervené spektrometry zatím ani v zahraničí nejsou tak rozšířené, jako přenosné Ramanovy spektrometry. Část metodicky zaměřených prací byla o přenosné infračervené spektrometrii v zahraniční literatuře již publikována, nicméně se vždy jednalo o přístroje s vláknovou optikou. Skutečně ručnímu přenosnému přístroji se zatím věnuje jen minimum zahraničních týmů, a znalost jeho správného použití v rámci materiálového průzkumu malířských děl byla dosud minimální. Metodika tak přináší v této oblasti zcela nové informace přímo využitelné v praxi památkové péče.

4. UPLATNĚNÍ METODIKY A EKONOMICKÉ DOPADY

Díky tomu, že pořizovací náklady na Ramanův i infračervený přenosný spektrometr jsou nižší než v případě laboratorních přístrojů a vzhledem k jejich snadnému použití při samotném měření je pravděpodobné, že jejich množství bude v rámci praxe památkové péče narůstat. To naznačuje i zahraniční trend vysledovatelný ve vzrůstajícím počtu publikací zabývajících se případovými studiemi s použitím přenosných spektrometrů. Jakkoli je samotné měření relativně snadné a rychlé, o to náročnější pak může být následná interpretace. Tato metodika si klade za cíl podat ucelený a kritický přehled, jak k celému procesu aplikace spektroskopií do praxe přistupovat, a jak je začlenit do celého postupu materiálového průzkumu malířských děl. Měla by sloužit všem odborníkům, kteří budou se spektrometry pracovat, a upozornit na přínosy, ale i limity a potenciální nástrahy. Metodika bude přínosem i pro pracovníky, kteří nebudou sami aktivně měření a interpretaci provádět, neboť získají mnohem lepší představu, co se dá od spektroskopických metod očekávat a mohou kvalifikovaně zvážit účelnost jejich použití. Díky tomu tak bude možné předcházet analýzám, které nepřinášejí nové/kýžené výsledky a sníží se tak finanční náročnost materiálového průzkumu.

Jedním z nejvýznamnějších ekonomických aspektů mobilních neinvazivních přístrojů je, že není třeba zajišťovat složitý a pro díla potenciálně nebezpečný transport na specializované pracoviště. Přenosné spektrometry lze za dílem velmi snadno přemisťovat a dílo tak může zůstat ve svém optimálním prostředí, bez vystavení se riziku poničení a případného následného nutného restaurátorského ošetření. Po počáteční investici při nákupu přístroje je již samotný provoz levný. Díky přenosným spektrometrům je možné analyzovat i díla špatně dostupná, v lokalitách mimo běžná centra zájmu. Tímto způsobem je pak možné soustředit pozornost veřejnosti i na díla v regionech, kde nemusí být dostupnost materiálového průzkumu dostatečná. Přestože neinvazivní průzkum neposkytuje zcela ucelený pohled na složení zkoumaného objektu, i částečná informace o díle může vést k vytvoření místní zajímavosti a zvýšení atraktivity a návštěvnosti. Díky rychlým mobilním metodám se navíc přírodovědné zkoumání může dostat i k objektům dosud opomíjeným, které může vést k objevu výjimečné památky evropského významu a potvrzení její pravé hodnoty.

5. SEZNAM SOUVISEJÍCÍ LITERATURY

ANDALÒ, C., BICCHIERI, M., BOCCHINI, P., CASU, G., GALLETTI, G. C., MANDÒ, P. A., NARDONE, M., SODO, A., PLOSSI ZAPPALÀ, M. The beautiful "Trionfo d'Amore" attributed to Botticelli: a chemical characterisation by proton-induced X-ray emission and micro-Raman spectroscopy [Nádherný „Trionfo d'Amore" připsaný Botticellimu: chemická charakterizace protony indukovanou rentgenovou emisí a Ramanovou mikrospektroskopií] *Analytica Chimica Acta* 2001, 429, 279-286.

APPOLONIA, L., VAUDAN, D., CHATEL, V., ACETO, M., MIRTI, P. Combined use of FORS, XRF and Raman spectroscopy in the study of mural paintings in the Aosta Valley (Italy) [Kombinované použití FORS, XRF a Ramanovy spektroskopie při studiu nástěnných maleb v údolí Aosta (Itálie)] 2009 *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 395:2005-2013.

BUTI, D., ROSI, F., BRUNETTI, B. G., MILIANI, C. In-situ identification of copper-based green pigments on paintings and manuscripts by reflection FTIR [In situ identifikace měďnatých zelených pigmentů v obrazech a manuskriptech pomocí reflexní IČ spektroskopie] *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2013, 405, 2699 – 2711.

CESARATTO, A., NEVIN, A., VALENTINI, G., BRAMBILLA, L., CASTIGLIONI, C., TONIOLO, L., FRATELLI, M., COMELLI, D. A Novel Classification Method for Multispectral Imaging Combined with Portable Raman Spectroscopy for the Analysis of a Painting by Vincent Van Gogh [Nová klasifikační metoda pro multispektrální imaging s přenosnou Ramanovou spektroskopií pro analýzu obrazu od Vincenta van Gogha] 2013 *Applied Spectroscopy* 67:1234-1241.

ČERMÁKOVÁ, Z., BEZDIČKA, P., NĚMEC, I., HRADILOVÁ, J., ŠREIN, V., BLAŽEK, J., HRADIL, D. Naturally irradiated fluorite as a historic violet pigment: Raman spectroscopic and X-ray diffraction study [Přírodně ozářený fluorit jako historický fialový pigment: studie Ramanovou spektroskopií a rentgenovou difrakcí] *Journal of Raman Spectroscopy* 2015, 46, 236-243.

DENECKERE, A., HOCQUET, F.-Ph., BORN, A., KLEIN, P., RAKKAA, S., LYCKE, S., DE LANGHE, K., MARTENS, M. P. J., STRIVAY, D., VANDENABEELE, P., MOENS, L. Direct analysis of the central panel of the so-called Wyts triptych after Jan van Eyck [Přímá analýza centrálního panelu tzv. Wytsova triptychu podle Jana van Eycka] *Journal of Raman Spectroscopy* 2010, 41, 1500-1509.

DENECKERE, A., SCHUDEL, W., VAN BOS, M., WOUTERS, H., BERGMANS, A., VANDENABEELE, P., MOENS, L. In situ investigations of vault paintings in the Antwerp cathedral [In situ výzkum maleb v klenbě antverpské katedrály] *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2010, 75, 511-519.

HRADIL D., HRADILOVÁ J., FOGAŠ I., HRDLIČKOVÁ-KUČKOVÁ Š.: Přínos materiálových analýz pro interpretaci techniky malby a umělecko-historická bádání obecně. Akademie výtvarných umění v Praze 2013, 104 stran. ISBN 978-80-87108-43-7

HRADIL D., FOGAŠ I., MILIANI C., DAFFARA C. Neinvazivní analytické metody při průzkumu obrazů vídeňské školy konce 18. a v 19. století. Technologia Artis 2006, Akademie výtvarných umění v Praze, 2006, 20-28. ISBN 80-239-7986-8

IRAZOLA, M., OLIVARES, M., CASTRO, K., MAGUREGUI, M., MARTÍNEZ-ARKARAZO, I., MADARIAGA, J. M. In situ Raman spectroscopy analysis combined with Raman and SEM-EDS imaging to assess the conservation state of 16th century wall paintings [In situ analýza Ramanovou spektroskopií

kombinovaná s Ramanem a SEM-EDS imagingem pro zhodnocení stavu nástěnných maleb ze 16. století] *Journal of Raman Spectroscopy* 2012, 43, 1676-1684.

JEHLIČKA, J., EDWARDS, H. G. M., CULKA, A. Using portable Raman spectrometers for the identification of organic compounds at low temperatures and high altitudes: exobiological applications [Použití přenosných Ramanových spektrometrů pro identifikaci organických látek za nízkých teplot a ve vysokých nadmořských výškách: aplikace v exobiologii] *Philosophical Transactions of the Royal Society, A* 2010, 368, 3109-3125.

LAUWERS, D., HUTADO, A. G., TANEVSKA, V., MOENS, L., BERSANI, D., VANDENABEELE, P. Characterisation of a portable Raman spectrometer for in situ analysis of art objects [Charakterizace přenosného Ramanova spektrometru pro in situ analýzu uměleckých objektů] *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2014, 118, 294-301.

LEGRAND, S., ALFELD, M., VANMEERT, F., DE NOLF, W., JANSSENS, K. Macroscopic Fourier transform infrared scanning in reflection mode (MA-rFTIR), a new tool for chemical imaging of cultural heritage artefacts in the mid-infrared range [Makroskopické infračervené skenování s Fourierovou transformací v reflexním módu (MA-fFTIR), nový nástroj pro chemický imaging objektů kulturního dědictví v oblasti středního IČ záření] *The Analyst* 2014 (a), 139, 2489-2498.

LEGRAND, S., VANMEERT, F., VAN DER SNICKT, G., ALFELD, M., DE NOLF, W., DIK, J., JANSSENS, K. Examination of historical paintings by state-of-the-art hyperspectral imaging methods: from scanning infra-red spectroscopy to computed X-ray laminography [Výzkum historických maleb pomocí nejmodernějších hyperspektrálních imagingových metod: od skenovací infračervené spektroskopie po výpočetní rentgenovou laminografii]. *Heritage Science* 2014 (b), 2, 13

LIANG, H. Advances in multispectral and hyperspectral imaging for archaeology and art conservation [Pokroky v multispektrálním a hyperspektrálním imagingu pro použití v archeologii a oboru restaurování/konzervování umění] 2012 Applied Physics AMaterials Science & Processing 106:309-323.

MILIANI, C., ROSI, F., DAVERI, A., BRUNETTI, B. G. Reflection infrared spectroscopy for the non-invasive in situ study of artists' pigments [Reflexní infračervená spektroskopie pro neinvazivní in situ výzkum uměleckých pigmentů] *Applied Physics A* 2011, 106, 295-307.

SMITH, G. D., BURGIO, L., FIRTH, S., CLARK, R. J. H. Laser-induced degradation of lead pigments with reference to Botticelli's Trionfo d'Amore [Degradace olovnatých pigmentů způsobená laserem s odkazem na Botticelliho Trionfo d'Amore] *Analytica Chimica Acta* 2001, 440, 185-188.

ŠVARCOVÁ, S., ČERMÁKOVÁ, Z., HRADILOVÁ, J., BEZDIČKA, P., HRADIL, D. Non-destructive micro-analytical differentiation of copper pigments in paint layers of works of art using laboratory-based techniques [Nedestruktivní mikroanalytické rozlišení měďnatých pigmentů v barevných vrstvách malířských děl pomocí laboratorních technik]*Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2014, 132, 514-525.

TRENTELMAN, K., HAVLIK, C. Building a multi-dimensional Raman database: the effect of excitation wavelength and binding medium on the Raman spectra of artist's pigments [Vytváření vícerozměrné databáze Ramanových spekter: efekt excitační vlnové délky a pojiva na Ramanova spektra uměleckých pigmentů] In: *The Sixth Infrared and Raman Users Group Conference (IRUG6)*, Ed.: M. Picollo, Instituto di Fisica Applicata, Florence, 2004, 94-100.

VAN DE VOORDE, L., VAN PEVENAGE, J., DE LANGHE, K., DE WOLF, R., VEKEMANS, B., VINCZE, L., VANDENABEELE, P., MARTENS, M. P. J. Non-destructive in situ study of "Mad Meg" by Pieter Bruegel the Elder using mobile X-ray fluorescence, X-ray diffraction and Raman spectrometers [Nedestruktivní studie „Šílené Meg" od Pietera Bruegela Staršího s využitím rtg. fluorescence, rtg. difrakce a Ramanových spektrometrů] *Spectrochimica Acta Part B* 2014, 97, 1-6.

VANDENABEELE, P., CASTRO, K., HARGREAVES, M., MOENS, L., MADARIAGA, J. M., EDWARDS, H. G. M. Comparative study of mobile Raman instrumentation for art analysis [Srovnávací studie mobilních Ramanových přístrojů pro analýzu umění] *Analytica Chimica Acta* 2007, 588, 108-116.

VANDENABEELE, P., MOENS, L. Some ideas on the definition of Raman spectroscopic detection limits for the analysis of art and archaeological objects [Několik myšlenek o určení detekčních limitů Ramanovy spektroskopie v analýze uměleckých a archeologických objektů] *Journal of Raman Spectroscopy* 2012, 43, 1545-1550.

6. SEZNAM PUBLIKACÍ A NEPUBLIKOVANÝCH ZPRÁV PŘEDCHÁZEJÍCÍ METODICE

HRADIL D., HRADILOVÁ J., BEZDIČKA P., ŠVARCOVÁ S., ČERMÁKOVÁ Z., KOŠAŘOVÁ V., NĚMEC I. Crocoite $PbCrO_4$ and mimetite $Pb_5(AsO_4)_3Cl$: rare minerals in highly degraded mediaeval murals in Northern Bohemia [Krokoit $PbCrO_4$ a mimetit $Pb_5(AsO_4)_3Cl$: vzácné minerály v silně zdegradovaných středověkých nástěnných malbách v severních Čechách] *Journal of Raman spectroscopy* 2014, 45 (9), 848-858.

HRADILOVÁ, J., HRADIL, D. Nástěnné malby v presbytáři z kostela sv. Havla, Kuřívody. Neinvazivní meření rtg. fluorescencí a materiálový průzkum mikrovzorků. 2012, nepublikovaná zpráva Laboratoře ALMA, Akademie výtvarných umění v Praze, 19 stran

HRADILOVÁ, J., HRADIL, D., KOSAŘOVÁ, V., ČERMÁKOVÁ, Z. Nástěnné malby v presbytáři z kostela sv. Havla, Kuřivody. Neinvazivní meření Ramanovou spektroskopií. 2014, nepublikovaná zpráva Laboratoře ALMA, Akademie výtvarných umění v Praze, 7 stran

HRADILOVÁ J. HRADIL. D. Moderní umění: Ota Janeček, Josef Čapek a Emil Filla, malba na papíře, Identifikace mobilní rtg. fluorescenci a mobilní IČ spektroskopií. Nepublikované zprávy o materiálovém průzkumu, Laboratoř ALMA, AVU Praha (2013)

KOŠAŘOVÁ, V., HRADIL, D., NĚMEC, I., BEZDIČKA, P., KANICKÝ, V. Microanalysis of clay-based pigments in painted artworks by the means of Raman spectroscopy [Mikroanalýza hlinkových pigmentů v malířských dílech pomocí Ramanovy spektroskopie] *Journal of Raman Spectroscopy* 2013, 44, 1570-1577.

KOŠAŘOVÁ V., HRADILOVÁ J., HRADIL D. Možnosti využití ručního FTIR spektrometru pro neinvazivní analýzu maleb. Fórum pro konzervátory-restaurátory 2015, s. 17-22.