

Průvodní zpráva k metodice vypracované v rámci projektu NAKI DF12P01OVV048

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

1. Cíl metodiky

Cílem metodiky je popsat přínos, ale rovněž i 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. Metodika se zaměřuje na snadno přenosné spektrometry, kterými lze analyzovat objekty kulturního dědictví přímo v místě jejich umístění a dosahují tak vysoké flexibility použití. Odpadá tak nutnost transportovat díla do laboratoře – což je záležitost nejenom finančně náročná, ale pro díla rovněž potenciálně riziková.

2. Vlastní popis metodiky

Pro účely vypracování této metodiky byly vybrány tři přenosné Ramanovy spektrometry s různými parametry: Rigaku FirstGuard 1064 nm, Delta Nu Inspector Raman 785 nm a B&W TEK iRaman Plus 785 nm s vláknovou optikou. Skutečně ruční měření představoval přístroj Rigaku FirstGuard, jehož kompletní ovládání 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 ovládán rovněž přes počítač, nicméně měření je prováděno malou sondou díky vláknové optice. V metodice jsou naznačeny rozdíly mezi těmito přístroji, nicméně většinu závěrů testování lze zobecnit pro jakýkoli přenosný Ramanův spektrometr bez ohledu na jeho technické parametry.

Vzhledem k tomu, že přenosné infračervené (IČ) spektrometry s vláknovou optikou jsou již v zahraniční literatuře více popsány, hlavní důraz byl v případě IČ kladen na skutečně ruční analyzátor. Za účelem testování byl vybrán spektrometr 4100 ExoScan FTIR od firmy Agilent Technologies se dvěma nastavci (pro difúzní reflektanci: DRIFT a zeslabený úplný odraz: ATR). Měření může probíhat buď tak, že je přístroj držen přímo v ruce, nebo je umístěn v dokovací stanici a napojen na počítač/notebook.

Testování Ramanovy spektrometrie proběhlo na (i) práškových pigmentech, (ii) modelových vzorcích simulujících malbu závěsných obrazů a na (iii) modelových vzorcích simulujících techniku nástěnných maleb. Analytické testy se týkaly zejména vlivu vybrané vlnové délky laseru na měření a následnou výpovědní hodnotu spektra, která je silně ovlivněna případnou fluorescencí materiálu.

Testování IČ spektrometrie bylo zaměřeno zejména na analýzu organických látek, pro které je IČ o něco vhodnější než Ramanova spektrometrie. Měření proběhlo na modelových vzorcích představujících techniku malby závěsných obrazů, a to jak v oblasti pojiv barevných vrstev, tak svrchních laků. Mezi analytické oblasti zájmu patřil zejména vliv penetrační hloubky metody a detekční limity pojiv ve směsích.

Testování ukázalo, že jak Ramanova, tak IČ spektrometrie jsou metody selektivní. V případě Ramanovy spektrometrie je hlavním problematickým aspektem fluorescence materiálů, zatímco u IČ spektrometrie jsou zásadní detekční limity ve směsích. Spektroskopické metody se tedy nehodí pro prvotní screening díla, ale naopak najdou využití zejména při hledání odpovědí na konkrétní otázky vznesené v průběhu průzkumu. Je velmi důležité kombinovat spektroskopické metody s přenosnou rentgen-fluorescenční analýzou, která poskytne informaci o prvkovém složení a umožní ucelenější pohled na studované dílo. Hlavní silou spektroskopických metod je však možnost identifikovat přítomné materiály s velmi podobným prvkovým složením, které rtg. fluorescenční analýza není schopná odlišit, a rovněž základní analýza přítomných organických látek.

K nejdůležitějším závěrům metodiky patří, že: (i) metody jsou schopné poskytnout informace, které nelze získat jiným neinvazivním způsobem a jsou velmi vhodné pro díla, do kterých není možné zasahovat a odebírat vzorky, (ii) metody jsou rovněž schopné zpřesnit a doplnit informace poskytnuté prvkovou přenosnou rtg. fluorescenční analýzou, nicméně nelze je aplikovat plošně bez kombinace s dalšími metodami, (iii) interpretace získaných dat je náročná a pro získání správných odpovědí na položené otázky je třeba ji provést kvalifikovaně a v kontextu.

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 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 studii, 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. Popis uplatnění metodiky

Tato metodika si klade za cíl podat ucelený a kritický přehled, jak přistupovat k procesu aplikace spektroskopii do praxe, a jak je začlenit do celého postupu materiálového průzkumu malířských děl. Měla by sloužit všem odborníkům i poučeným laikům, 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 i finanční náročnost materiálového průzkumu.

Díky mobilním přístrojům díla nemusí podstupovat potenciálně nebezpečný a finančně náročný transport. 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, a soustředit tak 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.

Subjekty, s nimiž bude uzavřena smlouva o využití výsledku:

- 1) Fakulta restaurování Univerzity Pardubice v Litomyšli (katedra chemicko-technologická a restaurování), projednáno s Ing. Karlem Bayerem a doc. Jaroslavem Altem, akad. mal. Metodika bude uvedena do praxe při materiálovém průzkumu uměleckých děl a při výuce studentů.**
- 2) Restaurátorské oddělení Moravské galerie v Brně, projednáno s akad. mal. Igorem Fogašem. Metodika bude uvedena do praxe při materiálovém průzkumu uměleckých děl.**

Je pravděpodobné, že budou metodiku využívat i další subjekty. Metodika je zaměřena nejen na vlastní provádění měření, ale především na komplexní a informovanou interpretaci dat z těchto pokročilých analýz. Není tedy rozhodující to, zda dané přístroje instituce využívající metodiku aktuálně vlastní, to se může v budoucnu měnit a je v praxi velmi běžná i spolupráce s vlastníky přístrojů či výrobci. Je ale důležité, aby metodicky správně postupoval ten, kdo výsledky interpretuje v rámci komplexního průzkumu výtvarných děl.

5. Seznam použité 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., 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

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

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-FTIR), 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 A Materials 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 [Krocoit $PbCrO_4$ a mimetit $Pb_5(AsO_4)_3Cl$: vzácné minerály v silně zdegradovaných středověkých nástěnných malbách v severních Čechách] *Journal of Ramanovi spectroscopy* 2014, 45 (9), 848-858.

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

HRADILOVÁ J., HRADIL D., KOŠAŘOVÁ V., ČERMÁKOVÁ Z. Nástěnné malby v presbytáři z kostela sv. Havla, Kuřívody. Neinvazivní měření 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 hlínkových 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.