BODOVÁ NEINVAZIVNÍ ANALÝZA MINIATUR PŘENOSNÝMI A LABORATORNÍMI NÁSTROJI

Metodika pro specifické použití v oblasti výzkumu miniaturního malířství

Eva Kočí
Petr Bezdička
David Hradil
Silvia Garrappa
Janka Hradilová
Michal Pech

Bodová neinvazivní analýza miniatur přenosnými a laboratorními nástroji: metodika pro specifické použití ve výzkumu miniaturního malířství

Ing. Eva Kočí, PhD.
RNDr. Dr. Petr Bezdička
Dr. David Hradil
Mgr. Silvia Garrappa
RNDr. Janka Hradilová
Ing. Michal Pech

Ústav anorganické chemie AV ČR, v.v.i.
Akademie výtvarných umění v Praze
Laboratoř ALMA

2020

Metodika je určena:

- restaurátorským atelierům a 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, případně i všem umělecko-historickým pracovištím, která provádějí vlastní badatelský výzkum

Metodika vznikla za podpory projektu **NAKI DG18P02OVV034**

„Neinvazivní výzkum portrétních miniatur pro účely jejich datace, autentikace, prezentace a ochrany“

OBSAH

1. CÍL METODIKY 4
2. POPIS VLASTNÍ METODIKY 5
2.1. Úvod 5
2.2. Část spektroskopická 6
2.2.1. Rtg. fluorescenční spektroskopie (XRF) – analýza chemického (prvkového) složení 6
2.2.1.1. Volba analytické metody: XRF vs. SEM-EDS 6
2.2.1.2. Aplikace XRF pro analýzu miniatur 7
2.2.1.3. Typy XRF přístrojů 7
2.2.1.4. Zadání úlohy a parametrů 8
2.2.1.5. Zpracování a interpretace dat 9
2.2.1.6. Doporučení obecného postupu 10
2.2.2. FT-IR spektroskopie (FT-IR) – analýza pojiv, laků a dalších organických součástí 11
2.2.2.1. Aplikace FT-IR pro analýzu miniatur 11
2.2.2.2. Výběr přenosného spektrometru 11
2.2.2.3. Reflexní/DRIFT vs. ATR technika 12
2.2.2.4. Přenosný spektrometr vs. infračervený mikroskop 13
2.2.2.5. Doporučení obecného postupu 14
2.2.3. Ramanova spektroskopie (RS) – přímá detekce pigmentů 15
2.2.3.1. Aplikace RS pro analýzu miniatur 15
2.2.3.2. Výběr vhodného přenosného Ramanova spektrometru 16
2.2.3.3. Volba měřicího uspořádání a parametrů 17
2.2.3.4. Dosažené výsledky 19
2.2.3.5. Doporučení obecného postupu 20
2.3. Část difrakční 22
2.3.1. Prášková rtg. difrakce (XRPD) obecně 22
2.3.1.1. Aplikace metody v oboru analýzy miniatur 22
2.3.1.2. Teoretické základy metody a dostupné difraktometry 23
2.3.1.3. Požadavky na vybavení laboratorního difraktometru 23
2.3.2. Doporučení postupu analýzy na základě testování XRPD 25
2.3.2.1. Testovaný přístroj 25
2.3.2.2. Výběr vhodného uspořádání 26
2.3.2.3. Výběr vhodné monokapiláry 26
2.3.2.4. Výběr divergenční clony 26
2.3.2.5. Srovnání miniatury do roviny difrakce 27
2.3.2.6. Temperování miniatur na slonovinové podložce 28
2.3.2.7. Nastavení správné výšky a výběr analyzovaného bodu 29
2.3.2.8. Metoda měření významné difrakční linie 29
2.3.2.9. Volba úhlového rozsahu měření, měřícího kroku a načítacího času 30
2.3.2.10. Kvalitativní analýza 31
2.3.2.11. Kvantitativní analýza 32
2.3.2.12. Doporučení obecného postupu – shrnutí 32
2.3.3. Ukázky výsledků a přínosy XRPD pro analýzu miniatur 33
2.3.3.1. Analýza hlinek v mikrodifrakčním uspořádání (mikro-XRPD) 33
2.3.3.2. Určení pojiva na základě degradačních produktů a identifikace směsné Pb-Sb-Sn žluti 34
2.3.3.3. Určení velikosti částic neobvyklého pigmentu 35
3. SROVNÁNÍ NOVOSTI POSTUPŮ 38
4. UPLATNĚNÍ METODIKY A EKONOMICKÉ DOPADY 39
5. SEZNAM SOUVISEJÍCÍ LITERATURY 39
6. SEZNAM PUBLIKACÍ A DALŠÍCH VÝSLEDKŮ PŘEDCHÁZEJÍCÍ METODICE 41
7. PODĚKOVÁNÍ 42

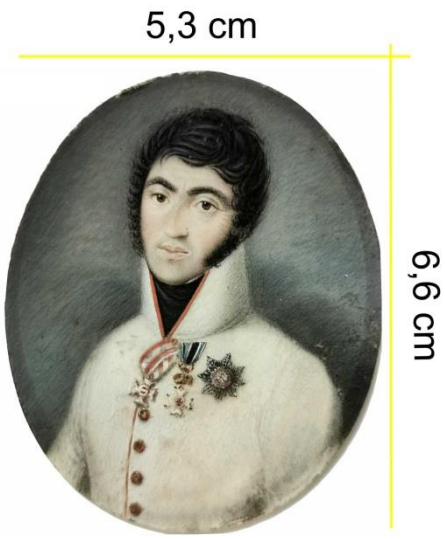
1. CÍL METODIKY

Cílem metodiky je nabídnout vůbec poprvé ucelený a ověřený postup materiálové analýzy pro potřeby výzkumu malovaných miniatur, který je zcela neinvazívní, nevyžadující žádné odběry vzorků z výtvarného díla. Materiálová analýza popsaná v této metodice zahrnuje (i) analýzu prvkového složení barevné vrstvy (rtg. fluorescenční analýza – XRF), (ii) analýzu pojiv a dalších organických složek malby (infračervená spektroskopie – FT-IR), (iii) analýzu fázovou/mineralogickou a strukturní k bližšímu určení použitých pigmentů a k popisu produktů degradace barevné vrstvy (Ramanova spektroskopie – RS a prášková rtg. difrakce a mikrodifrakce – XRPD a mikro-XRPD).

Pro účely této metodiky se miniaturními malbami rozumí malířská díla o rozměrech zásadně nepřesahujících velikost otevřené lidské dlaně, a to v souladu s asi nejběžnějším chápáním tohoto pojmu (Sršeň a Trmalová, 2005). Jsou přitom zahrnuta díla na jakýchkoliv podložkách, ovšem se speciálním akcentem daným podložkám ze slonoviny, které patřily k nejoblíbenějším v období největšího rozvoje malby miniaturních portrétů v Evropě, tedy v 18. a 19. století. *(Obr. 1)* Cílem je zavedení takového metodického nástroje, který je sbírkovým fondům miniatur v ČR cenově dostupný a může výrazně usnadnit kategorizaci sbírek na základě materiálových a technologických znaků.

Cenovou dostupností se zde rozumí především širší využití mobilních přístrojů. Mobilními přístroji je již dnes vybavena celá řada muzeí a galerií v Evropě a lze očekávat, že tento trend bude pokračovat i v ČR vzhledem k násobně nižším pořizovacím cenám těchto přístrojů ve srovnání s jejich laboratorními ekvivalenty. Přenosné přístroje jsou zpravidla také konstrukčně jednodušší a provozní náklady promítající se do ceny jednotlivých měření jsou tedy nižší. Měření mobilním přístrojem v přepočtu na jednotlivou analýzu je tak výrazně levnější než u přístrojů laboratorních. To se pak promítá i do ceny služeb, které nabízejí specializovaná pracoviště v rámci výzkumných spoluprací. Pro zadavatele / vlastníka díla navíc odpadají náklady na nutný transport a pojištění děl, analýzy se provádějí *in situ*. V rámci výzkumných spoluprací nabízí v současné době například laboratoř ALMA měření dvěma mobilními přístroji – ručním XRF analyzátorem a přenosným FT-IR spektrometrem.

Metodika je rozdělena na dvě návazné části – první část se týká využití přenosných přístrojů pro spektroskopickou analýzu miniatur (část spektroskopická), druhá pak aplikace zcela nového metodického postupu pro fázovou/strukturní materiálovou analýzu miniatur – práškové rtg. difrakce (XRPD) a mikrodifrakce (mikro-XRPD) (část difrakční). V souhrnu pak obě tyto části nabízejí komplexní postup neinvazivní materiálové analýzy miniatur bez odběru vzorků, který využívá komplementarity jednotlivých metod a synergie pracovních postupů, z nichž některé jsou realizovatelné *in situ* (přímo ve sbírkových fondech), jiné na specializovaných pracovištích. V části spektroskopické tato metodika navazuje na již vydané metodiky zabývající se obecně bodovou neinvazívní analýzou výtvarných děl přenosnými přístroji (Hradil a Hradilová, 2016 a Čermáková a Košařová, 2016), které doplňuje o specifika spojená s analýzou malby miniaturní. V části difrakční pak popisuje zcela nový postup, který byl testován vůbec poprvé.



Obr. 1 *Miniaturní portrét a jeho základní charakteristiky - v tomto případě jde o portrét Antona Grafa von Hardegg (1773–1825), od neznámého malíře, vídeňská škola, Národní památkový ústav České Budějovice, akvarel/kvaš na slonovině; slonovina je v našich sbírkách nejběžnější typ podložky, typický pro většinu miniatur je i oválný tvar a rozměry pod 10 cm (do souboru testovaných miniatur byly nicméně zařazeny i malby na obdélníkovém půdorysu, alternativních podložkách – kov, papír, pergamen, sklo, a větších rozměrů do max. 20 cm v delší ose) (Foto archiv Laboratoře ALMA)*

2. POPIS VLASTNÍ METODIKY

2.1. Úvod

V souladu s dříve vydanými metodikami (Hradil a Hradilová, 2016 a Čermáková a Košařová, 2016) bude v tomto textu termínem „**neinvazívní**“ průzkum či metoda 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 dovezení analytické techniky k objektu. Protože miniaturní portréty jsou poměrně snadno přemístitelné a jejich malé rozměry umožňují umístit je i do měřicích komor či nosičů některých laboratorních přístrojů, jsou v této metodice zahrnuty i vybrané postupy laboratorní analýzy, které díky nutnosti transportu miniatur lze označit termínem *ex situ*. Protože jde o postup nákladnější (pojištění uměleckých děl atd.) je doporučeno základní pravidlo, aby *ex situ* byly realizovány takové analytické postupy, které nelze úspěšně provést *in situ.* Například v oboru infračervené spektroskopie dnes existují velmi kvalitní přenosné přístroje poskytující dostatečný analytický signál často i srovnatelný s laboratorními infračervenými mikroskopy. Na druhou stranu v oboru rtg. difrakce, která je nově testovanou a velmi perspektivní metodou je využití dnes dostupných přenosných přístrojů spíše neefektivní. Měření vyžaduje přesnou geometrii a různé techniky přípravy a měření pro různé typy vzorků/objektů. Přístroj lze technicky miniaturizovat do transportovatelné velikosti, nejde jej však příliš zjednodušit. Každé zjednodušení vede ke ztrátě variability, funkčnosti nebo kvality. Pro různé rutinní aplikace to vadit nemusí, v případě analýzy miniatur je v tomto případě snazší a efektivnější volit laboratorní měření. Je také jasné, že v závislosti na technickém vývoji analytických přístrojů se tyto předpoklady mohou měnit.

Jako „**bodovou**“ označujeme v této metodice metodu, kdy se analytická informace získává z jednoho měřeného „bodu“, který ovšem může být různě velký od řádově několika μm^2 až po mm^2 – tedy fakticky jde o malou plochu. Ke zmapování materiálového složení celého objektu je třeba proměřit více bodů a výsledky v rámci sítě bodů pak navzájem porovnávat. Bodová měření provádějí i konstrukčně složitější skenery (například rtg. fluorescenční - XRF), kde je posun mezi body prováděn automaticky a výsledky skládány do mapy, například u velkoplošného XRF skeneru (MA-XRF) do mapy

prvkového složení celého objektu. Skenováním, mapováním, případně imagingem se tato metodika detailněji nezabývá. V oboru analýzy malovaných miniatur je důležitý zejména již zmíněný MA-XRF skener – přidaná hodnota skeneru spočívá ale hlavně ve vizualizaci vnitřní struktury díla díky odlišnostem v chemickém složení jednotlivých vrstev, a tedy interpretačně se řadí spíše mezi metody zobrazovací (prvkové mapy lze například interpretovat společně s radiografií a infračervenou reflektografií). Analytická stránka jednotlivých bodových měření je přitom principiálně shodná s jinými XRF přístroji - limity jsou obecně dány citlivostí detektoru, spektrálním rozlišením, detekčním rozsahem (omezeným v oblasti lehkých prvků při měření na vzduchu), a načítacím časem - dobou měření v jednom bodě (u skenerů výrazně kratším).

Komplexní popis materiálů a techniky použitých k tvorbě miniaturního portrétu pomocí neinvazivní analytické techniky (bez odběru vzorků) vždy musí zahrnovat

a) Rtg. fluorescenční analýzu (XRF) – pro určení prvkového (chemického) složení, na jehož základě lze interpretovat použité pigmenty v originální malbě, případně přemalbách a retuších (dle metodiky Hradil a Hradilová, 2016 + kapitoly 2.2.1. této metodiky, využít lze i další literaturu, např. Hradilová a Hradil, 2015)

b) Analýzu pojiva malby metodou FT-IR spektroskopie, což dále může zahrnout i identifikaci svrchních laků, organických barviv a některých pigmentů (dle metodiky Čermáková a Košařová, 2016 + kapitoly 2.2.2. této metodiky)

c) Přímé určení sporných pigmentů a jejich degradačních produktů pomocí Ramanovy spektroskopie (dle metodiky Čermáková a Košařová, 2016 + kapitoly 2.2.3. této metodiky) a zejména pomocí práškové rtg. difrakce (XRPD, zcela nově dle části 2.3 této metodiky)

2.2. Část spektroskopická

2.2.1. Rtg. fluorescenční spektroskopie (XRF) – analýza chemického (prvkového) složení

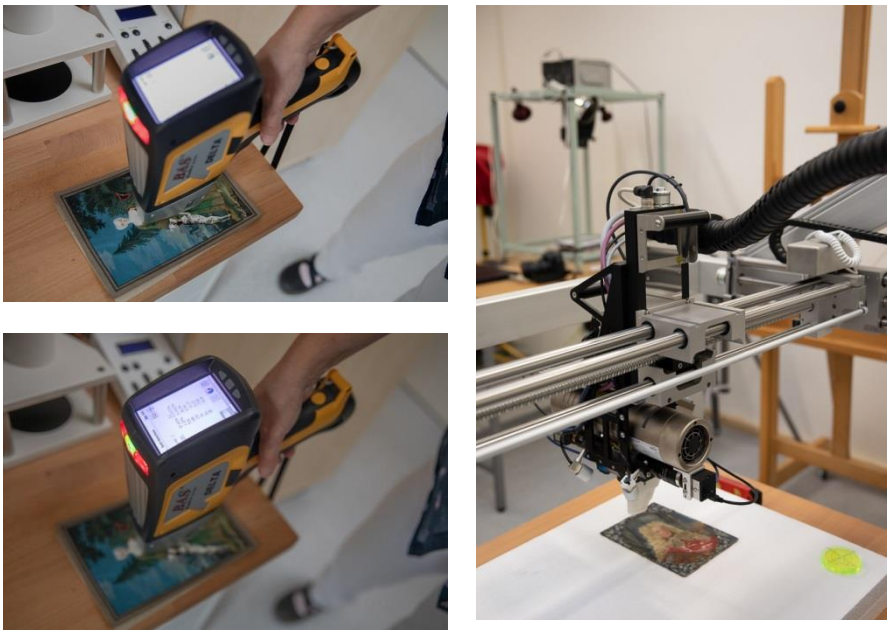
2.2.1.1. Volba analytické metody: XRF vs. SEM-EDS

Znalost chemického/prvkového složení je pro identifikaci a interpretaci použitých malířských materiálů, zejména pigmentů, zcela klíčová. Pro neinvazivní analýzu prvkového složení miniaturních portrétů klasických formátů (do velikosti „lidské dlaně“) lze v zásadě využít buď rtg. fluorescenční analýzu (ED-XRF) nebo EDX analýzu spojenou s elektronovým mikroskopem (SEM-EDX), pokud to velikost měřicí komory umožňuje. Základním limitem pro použití elektronových mikroskopů je vedle velikosti komory ještě materiál podložky – ve vakuu (a to ani nízkém), což je běžné pracovní prostředí elektronových mikroskopů, nelze měřit malby na slonovině, které se mohou výrazně deformovat. Naopak vhodnými objekty mohou být malby na kovové podložce-, jak dokládají některé novější publikace na toto téma. (Veiga a kol. 2015) Autoři v nich však neřeší kontrolu energie dopadajícího elektronového svazku, který může lokálně zanechávat na povrchu stopy. S ohledem na tento fakt by měla být v případě miniatur metodou první volby vždy XRF, protože rtg. záření je vůči dílu šetrné a neinvazivní XRF analýza maleb je dnes rozšířenou praxí. (Hradilová a Hradil, 2015) U laboratorních XRF přístrojů pracujících ve vakuu platí stejné omezení jako u elektronových mikroskopů, týkající se typu podložky, navíc mají proti SEM-EDX zpravidla horší prostorové rozlišení. Obecně vhodná pro první screening je tak vždy XRF analýza na vzduchu, buď přenosnými přístroji, nebo skenery. SEM-EDX analýzu je třeba vidět jako nástroj komplementární, sloužící k získání specifických informací, nikoliv pro rutinní použití. Aplikací metody SEM-EDX v environmentálním módu (ESEM-EDX), který je nutnou volbou pro analýzu miniaturních maleb na slonovině, se zabývá speciální metodika (Hradil a

kol., *v přípravě*), která je v současné době rovněž v procesu certifikace. Výhodami SEM-EDS jsou (i) snadná analýza prvků lehčích než Mg (u XRF obtížně dosažitelné při měření na vzduchu) a (ii) velmi vysoké prostorové rozlišení, umožňující sledovat plošné distribuce prvků v mikroměřítku až do sub-µm rozlišení (pro srovnání bodová XRF analýza měří plochu cca 3 mm^2, velkoplošný MA-XRF skener dosáhne limitně k laterálnímu rozlišení cca 50 µm, laboratorní mikro-XRF systémy začínají na cca 10 µm). (Tabulka 1)

2.2.1.2. Aplikace XRF pro analýzu miniatur

XRF analýza přináší první a nepostradatelné informace o materiálovém složení miniatury a není možné ji vynechat. Znalost prvkového složení použitých pigmentů lze považovat za znalost základní. Přenosné XRF analyzátory jsou ale dnes již běžně používané přístroje a metodicky se postup práce neliší od postupu analýzy jakýchkoliv jiných malovaných děl. Lze tak v tomto bodě odkázat na již vydanou metodiku „Přenosné rentgen-fluorescenční analyzátory: metodika pro jejich použití v neinvazívním průzkumu malířských děl *in situ*“ (Hradil a Hradilová, 2016), podle níž lze postupovat i při měření miniaturních portrétů *in situ*. V této předcházející metodice byly již provedeny testy vhodných přenosných XRF analyzátorů, a to zejména se zaměřením na informační hloubku, detekční rozsahy a limity kvantitativních analýz. Tyto výsledky lze aplikovat i pro analýzu miniatur, jak ukázalo testování provedené pro účely této metodiky. Ve většině případů je stratigrafie vrstev u miniatur jednodušší, což je faktor příznivý. Naopak jediným podstatným limitem může být prostorové rozlišení, které u přenosných (zejména ručních) XRF analyzátorů není dostatečné k vystižení všech detailů miniaturní malby. Pokud je třeba pracovat s vyšším prostorovým rozlišením, je nutné přistoupit k analýze *ex situ* a využít laboratorní/studiová zařízení. *(Obr. 2)*



Obr. 2 *Rychlá XRF analýza „z ruky“ ručním analyzátorem (vlevo, v tomto případě kontaktní přes ochrannou fólii (podmínkou je hladké čelo přístroje) a skenování díla MA-XRF skenerem (vpravo) ve vyšším prostorovém rozlišení (nutný transport miniatur na specializované pracoviště) (© Laboratoř ALMA)*

2.2.1.3. Typy XRF přístrojů

Studiová/laboratorní zařízení jsou konstrukčně složitější přístroje, jejichž asi nejvýznamnějším dodavatelem je dnes firma Bruker Optics, Německo – lze zmínit např. velmi rozšířený ARTAX, M4 Tornado nebo M6 Jetstream. (Hocquet a kol., 2011; Alfeld *a kol.*, 2013) Tato zařízení mají obecně lepší parametry než ruční přístroje, jejich přednosti s pohledu aplikace ve zde studovaném oboru shrnuje tabulka 1.

Tabulka 1: XRF přístroje používané v oboru analýzy výtvarných děl

Kategorie XRF přístroje	**Příklad (Bruker)**	**Analytické prostředí**	**Aplikace**
Přenosný XRF ruční	S1 Titan	Vzduch	Analýza *in situ*, jednoduchá, s prostorovým rozlišením horším než cca 2-3 mm^2, omezený detekční rozsah pro lehké prvky (jen těžší než Mg), výhodou hlavně rychlost, flexibilita, snadný transport přístroje. Blíže viz: https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/elemental-analyzers/handheld-xrf-spectrometers/S1-TITAN.html (15.12.2021)
Přenosný XRF skener	ELIO	Vzduch (ev. s přífukem He)	Analýza *ex situ* i *in situ* (v případě miniatur je ale zpravidla výhodnější převoz děl než přístroje, který je konstrukčně složitější než ruční XRF), výhodou lepší prostorové rozlišení (až cca 50 µm), a možnost skenování (tvorby prvkových map) v omezeném rozsahu (10x10 cm); detekční rozsah v oblasti lehkých prvků lze vylepšit přifukováním helia. Blíže viz: https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/elemental-analyzers/micro-xrf-spectrometers/elio.html (15.12.2021)
Makro-XRF skener (MA-XRF)	M6 Jetstream	Vzduch (ev. s přífukem He)	Analýza *ex situ* i *in situ* (v případě miniatur je ale vždy výhodnější převoz děl než přístroje, který je konstrukčně složitější než ARTAX díky velkoformátovému ramenu); analytické parametry podobné ARTAXu (shodná detektorová technologie), odlišnost hlavně v možnosti skenování velkých formátů s vysokým prostorovým rozlišením (až cca 50 µm), přístroj primárně určen k tvorbě prvkových map, lze ale provádět i jednotlivá bodová měření nebo měření definovaných ploch/objektů. Blíže viz: https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/elemental-analyzers/micro-xrf-spectrometers/m6-jetstream.html (15.12.2021)
Mikro-XRF laboratorní	M4 Tornado	Vzduch / vakuum	Analýza výhradně *ex situ*, parametricky blízká SEM-EDS, vč. prostorového rozlišení (pod 20 µm), plný detekční rozsah vč. oblasti lehkých prvků lze dosáhnout pouze ve vakuu (nevhodné pro malby na slonovině). Blíže viz: https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/elemental-analyzers/micro-xrf-spectrometers/m4-tornado.html (15.12.2021)

Pro analýzu miniatur jsme v rámci této metodické studie testovali zejména přenosný XRF analyzátor DELTA Premium (Olympus-InnovX) a velkoplošný MA-XRF skener M6 Jetstream (Bruker). Z hlediska analytického principu se tato zařízení neliší. MA-XRF skener je však zástupcem konstrukčně složitějšího zařízení dostupného jen na specializovaných pracovištích (v ČR v laboratoři ALMA na AVU v Praze), jehož primárním určením je tvorba prvkových map – distribuce prvků v ploše malby. Tyto mapy jsou sice obsáhlým souborem velkého množství jednotlivých bodových měření, jejich interpretační význam však zásadně přesahuje rámec této metodiky. Tyto mapy na základě rozdílů v chemickém složení vykreslují vnitřní strukturu díla a významně tak rozšiřují možnosti tradičních zobrazovacích metod restaurátorského průzkumu jako je IR reflektografie nebo radiografie. S ohledem na to se proto technika MA-XRF skenování stala zároveň a ve větším detailu součástí naší další připravované metodiky, týkající se obrazové a morfologické analýzy miniaturních portrétů (Pech a kol., v přípravě).

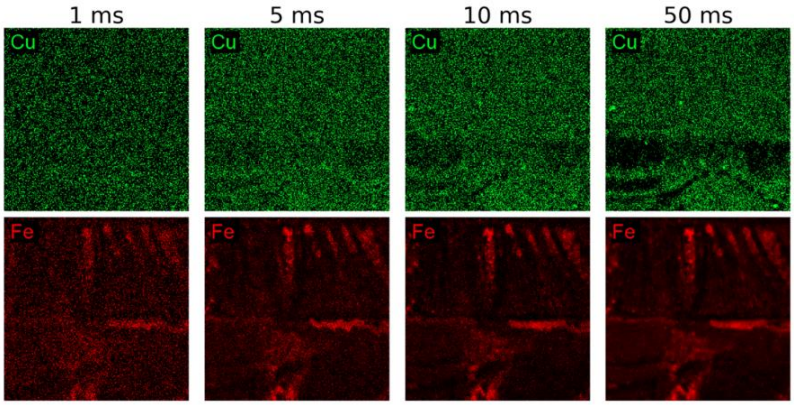
2.2.1.4. Zadání úlohy a parametrů

Pro analýzu miniaturních portrétů je klíčová kvalitativní analýza prvkového složení – podle zjištěných chemických prvků v daném bodě lze interpretovat použité pigmenty dle jejich charakteristického složení. Limity kvantitativních analýz zejména při měření na vzduchu jsou popsány v již zmíněné předešlé metodice. (Hradil a Hradilová, 2016) Při porovnávání výsledků kvalitativní analýzy získané různými přístroji je třeba vždy zohlednit i rozdílné limity dané analytickými parametry

– u miniaturních portrétů hraje větší roli i prostorové rozlišení, kde jsou velké rozdíly mezi ručními přístroji, laboratorními přístroji a skenery *(Obr. 3)*.

Obr. 3 *Nejmenší analyzovaná miniatura (NPÚ České Budějovice, 14 x 12 mm) - na obrázku vlevo je kroužkem vyznačena nejmenší možná oblast, kterou lze zaměřit ručním XRF analyzátorem, vpravo je pak mapa distribuce Pb změřená MA-XRF skenerem (pro vystižení detailů je zde násobně vyšší prostorové rozlišení zcela zásadní (© Laboratoř ALMA)*

Detekční rozsah a mez detekce (nejnižší průkazná koncentrace prvku) jsou především dány detektorovou technologií, analytickým prostředím (vzduch, helium, vakuum) a pak dobou načítání analytické informace. Z provedeného srovnání přenosného XRF analyzátoru a MA-XRF skeneru logicky plyne, že s lepším detektorem stačí k získání relevantní analytické informace kratší čas; rozhodující ale vždy je, jakou informaci chceme získat. Pokud jde o zjištění hlavních prvků, stačí kratší načítací čas a analytická informace z bodového měření v délce 30s bude zhruba podobná informaci ze skeneru, který informaci v jednom bodě načítá jen zlomek sekundy – ale s lepším detektorem. Pokud ale půjde o zjištění prvků přítomných jen minoritně až stopově, čas načítání může být klíčový. Bodové měření ručním přístrojem zabírající navíc větší plochu může přinést v tomto případě lepší výsledek než screening díla podstatně dražším MA-XRF skenerem. Při používání skeneru tak může být užitečné klíčová místa přeměřit podrobněji (skenováním malé plochy nebo samostatným bodovým měřením). Obecně platí, že načítací čas u ručního měření by měl být alespoň 60 s (optimalizace je ale vždy nutná, viz Hradil a Hradilová, 2016), při skenování MA-XRF skenerem alespoň 20 ms. Při takovém rozlišní skenování jedné miniatury trvá v rozsahu 1-10 hodin *(Obr. 4)*



Obr. 4 *Vliv načítacího času na poměr signál/šum, v tomto případě při optimalizaci parametrů MA-XRF skeneru – názorně je ukázáno, že při nižších koncentracích (zde Cu) je k odlišení signálu od šumu třeba více než 10 ms (nejlépe alespoň 50 ms), pro vyšší koncentrace (zde Fe) může být dostatečná i 1 ms (velikost zobrazeného rámečku je 14x14 mm)*

2.2.1.5. Zpracování a interpretace dat

Druhým klíčovým parametrem je spektrální rozlišení. U XRF analyzátorů (a to i ručních) lze dnes celkem běžně dosáhnout rozlišení < 140 eV (MnKα). I tak ale dochází k překryvům některých charakteristických linií, a to i po dekonvoluci spekter. Pro ruční přístroje jsou nejdůležitější překryvy

znesnadňující správnou identifikaci prvku uvedeny v již vydané metodice (Hradil a Hradilová, 2016). Pro oblast miniaturního malířství je specificky důležitá identifikace As vedle Pb a Hg, protože pigmenty s obsahem těchto prvků se hojně používaly společně (podobně jako ve středověkých knižních iluminacích, z jejichž techniky miniaturní malířství čerpá). Linie Pb-Lα se ale kryje s hlavní linií As-Kα. Pro identifikaci As v přítomnosti Pb je tedy třeba použít linii As-Kβ, ale ani to není bez rizika – dochází zde k překryvu s linií Hg-Lβ. To velmi znesnadňuje detekci směsí Hg a As pigmentů (např. rumělky a realgaru) a je třeba jiných doplňkových metod ke zjištění skutečného obsahu – například Ramanovy spektroskopie.

Všechny XRF přístroje a jejich obslužný software umožňují provádět i kvantitativní analýzu bezstandardovou metodou. Při nestandardních podmínkách (měření na vzduchu, značná rozmanitost materiálů, více zastižených vrstev atd.) se jedná o matematicky a interpretačně značně komplexní záležitost. Obecně platí, že při porovnávání dat je lépe vycházet z prvkových poměrů (korelací) než z absolutních hodnot koncentrací. Dalším omezením, zejména u ručních přístrojů, může být nastavení kalibračních souborů pro různé aplikace, což znamená, že výpočet nezahrne všechny prvky, které jsou ve spektru průkazné, a tedy přítomné. (blíže viz. metodika Hradil a Hradilová, 2016)

2.2.1.6. Doporučení obecného postupu

Měření miniaturních portrétů technikami XRF se obecně neliší od měření jiných druhů výtvarných děl. Při měření v praxi nejrozšířenějšími přenosnými XRF analyzátory lze přesně vycházet z principů a postupů daných dříve vydanou metodikou. (Hradil a Hradilová, 2016) Pro jiné typy XRF zařízení budou principy stanovení analytických limitů (penetrační hloubka, detekční limity, limity kvantitativních analýz) rovněž shodné s předchozí metodikou, pracovní postup se však bude lišit v závislosti na typu používaného přístroje. Analýza by ale vždy měla zahrnout tyto kroky:

1. Kontrola/úprava vnějšího prostředí (specifický požadavek pro měření miniatur na slonovině, které se deformují vlivem kolísající vlhkosti – ideální je stabilní prostředí s RH = 50-60%)
2. Výběr přístroje podle typu úlohy (pro rychlý screening *in situ* lze vždy doporučit ruční XRF, pro detailní analýzu miniatur pak přístroj s vyšším prostorovým rozlišením)
3. Seznámení se s technickými parametry přístroje
4. Kalibrace přístroje (dle pokynů výrobce) a nastavení parametrů měření
5. Měření ve vybraných bodech nebo scan vybrané oblasti při dodržování bezpečnostních pokynů (XRF analyzátory jsou považovány za drobné zdroje ionizujícího záření a jejich použití na území ČR musí být schválen Státním úřadem pro jadernou bezpečnost)
6. Dekonvoluce naměřených spekter (doporučeno, může být součástí zpracování dat prováděným některými přístroji automaticky)
7. Interpretace dat (nepoužívat automatické výpočty a interpretace, vždy prohlédnout naměřené spektrum a správně interpretovat překryvy linií; při jakémkoliv dalším zpracování dat – např. vykreslování mapy plošné distribuce prvků vždy pracovat s již ověřenými daty)

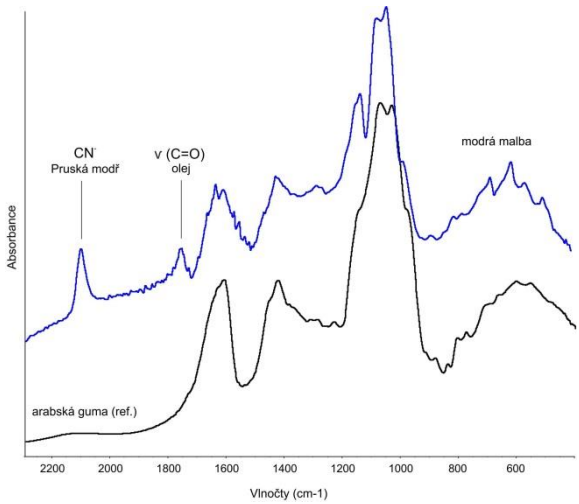
Interpretace dat ve smyslu indikace použitých pigmentů na základě prvkového složení vyžaduje znalost historických výtvarných materiálů a jejich složení (např. Eastaugh a kol., 2004) a není součástí této metodiky.

2.2.2. FT-IR spektroskopie (FT-IR) – analýza pojiv, laků a dalších organických součástí

2.2.2.1. Aplikace FT-IR pro analýzu miniatur

Mezi techniky molekulové vibrační spektroskopie řadíme spektroskopii infračervenou (s Fourierovou transformací, FT-IR) a Ramanovu (RS). FT-IR je v oboru analýzy výtvarného umění jedinou zcela nedestruktivní metodou analýzy organických složek malby, zejména pojiv (v poslední době např. Pięta a kol. 2020, Fermo a kol., 2020). Vzhledem k malé penetrační hloubce infračerveného záření lze však při neinvazívní analýze výtvarných objektů (bez odběru vzorků) efektivně změřit pouze povrchové vrstvy – to se u miniaturních portrétů zprvu jevilo jako výhoda, protože se dle literatury předpokládalo, že miniaturní malby nejsou většinou opatřeny svrchní lakovou vrstvou. Bylo by tedy možné použít přenosný FT-IR spektrometr k přímé detekci pojiva *in situ* z povrchu malby. Dále se předpokládalo, že dominující technikou bude akvarel/kvaš a jiné případy budou ojedinělé a snadno rozpoznatelné i podle techniky (např. olejomalby). Výzkumem předcházejícím této metodice se však ukázalo, že řada maleb obsahuje lakovou vrstvu nebo její zbytky, které brání (při malé penetrační hloubce IČ záření) přímé detekci pojiva spodní vrstvy a také, že je mnohem častější technika kombinující více pojiv (guma + olej, *Obr. 5*). (Garrappa a kol., 2020)

Z analytického hlediska se v některých případech ukázalo jako nezbytné kombinovat více technik infračervené spektrometrie – např. reflexní a ATR techniku u přenosného spektrometru nebo přenosný přístroj a infračervený mikroskop. Je také třeba hledat i nepřímé důkazy indikující typ použitého pojiva miniaturní malby – to může být identifikace produktů degradace olejového pojiva, jakými jsou Pb-karboxyláty – tzv. kovová mýdla. Výzkumem bylo zjištěno, že degradace olejových složek malby v miniaturních portrétech je často tak vysoká, že jsou při analýze průkazné jen pásy karboxylátů (v oblasti kolem 1540 cm^{-1}), zatímco esterový pás oleje (1745 cm^{-1}) ve spektru chybí *(Obr. 6)*.



Obr. 5 *Identifikace esterového pásu oleje (1745 cm^{-1}) vedle dominantních polysacharidů (arabská guma) v modré malbě s Pruskou modří indikující kombinovanou malířskou techniku*

2.2.2.2. Výběr přenosného spektrometru

Pro účely této metodiky jsme posuzovali vhodnost použití přenosných FT-IR spektrometrů k analýze pojiv a svrchních laků miniaturních portrétů ve srovnání s laboratorním měřením pomocí FT-IR mikroskopu. Specifika jsou dána hlavně typem úlohy, jinak lze při použití přenosných přístrojů vycházet z dříve vydané metodiky „Přenosné přístroje pro infračervenou a Ramanovu spektroskopii: metodika pro jejich použití v neinvazívním průzkumu malířských děl *in situ*“ (Čermáková a Košařová, 2016).

Klíčovým ukazatelem pro výběr vhodného přenosného přístroje je pro miniaturní malby především stabilita přístroje při analýze a možnost přesného zaměření analyzovaného místa – tedy integrovaná kamera. Z tohoto pohledu se ruční přístroje ukázaly jako méně vhodné (například Agilent 4300 Handheld FTIR) a bylo třeba upřednostnit malé snadno přenosné stolní spektrometry – mezi různými typy přístrojů (např. Agilent 4500 portable FTIR, Nicolet™ Summit FTIR, Jasco FTIR-6100) vyniká spektrometr ALPHA (Bruker Optics, Německo), a to nejen integrovanou kamerou, ale flexibilitou a bohatými referencemi z oboru analýzy kulturního dědictví (např. Saviello a kol., 2016). Tento přístroj byl také vybrán pro další testování.

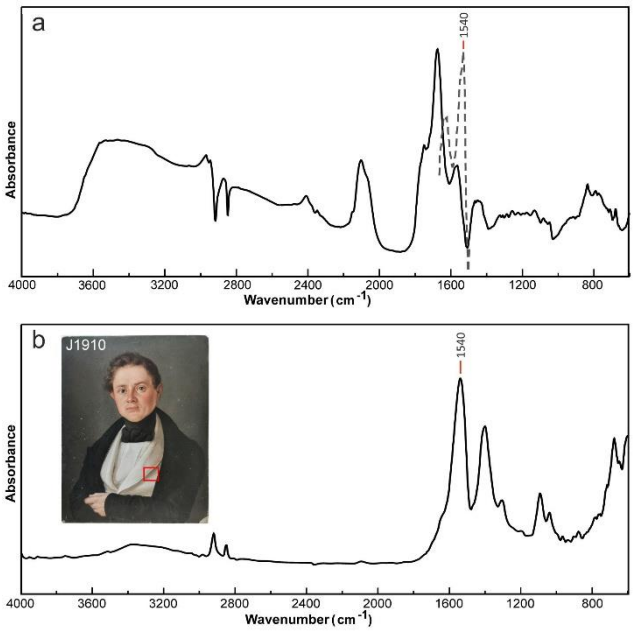
2.2.2.3. Reflexní/DRIFT vs. ATR technika

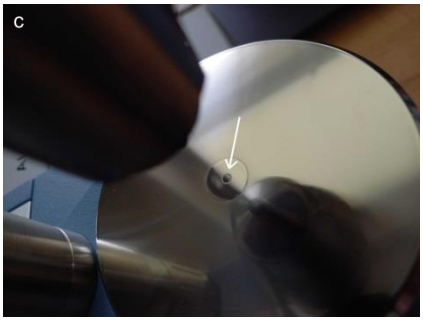
Měření byla prováděna reflexní (většinou) a ATR technikou (výjimečně). Když při reflexním měření IČ světlo dopadne na povrch objektu, dojde ke dvěma typům odrazu - zrcadlovému přímo od povrchu (tzv. spekulární reflexe) a difúznímu (ve všech směrech, při průniku pod povrch). Podíl jednotlivých typů odrazu závisí mimo jiné na drsnosti povrchu, který u reálných objektů nelze nijak upravit. I když je optika spektrometru ALPHA navržena tak, aby byla optimalizována detekce difúzně odraženého světla a minimalizována detekce spekulární reflexe, nelze zabránit deformacím spektra, které se objevují právě v souvislosti se spekulární reflexí. Reflexní spektra byla v našem případě získána ve střední infračervené oblasti (od 400 do 4000 cm^{-1}), v rozlišení 4 cm^{-1}, ko-adicí 32 scanů, velikost měřené plochy byla cca 2 mm^2. Zmíněných 32 scanů bylo většinou dostatečných pro získání kvalitního spektra. Při vysoké úrovni šumu byl počet scanů navýšen na 64, 128 nebo i více. Deformace byly korigovány (Kramers-Krönigova korekce) v programu OPUS (Bruker) při zpracování dat.

Dále bylo otestováno použití ATR („attenuated total reflection“) techniky. Jde o kontaktní měření, kdy se hrot ATR krystalu dotýká měřeného objektu pod určitým tlakem; tento způsob mimo jiné zabraňuje vzniku spekulární reflexe a tedy i deformacím měřených spekter. Základním omezením pro analýzu malovaných objektů je ale právě požadavek nedestruktivity. Nelze proto použít ATR techniku tehdy, kdy na malbu tlačí přímo hrot krystalu (např. u některých infračervených mikroskopů). U přenosného spektrometru ALPHA je však konstrukce jiná – hrot krystalu směřuje vzhůru a je umístěn v rovině hladkého povrchu nosiče, na který se malba přikládá a lze ji pak (ne nutně) k tomuto hladkému povrchu svrchu mírně přitlačit. I tak je výběr vhodných objektů pro tento typ měření velmi omezený. Na základě testování jsme zcela vyloučili miniatury s nerovným povrchem, což jsou prakticky všechny malby na slonovině, kde navíc i křehkost podložky neumožňuje použití dostatečného přítlaku - získat interpretovatelné spektrum se podařilo jen v jediném případě. Kvalitní spektra byla naopak získána u maleb na kovové podložce, které jsou rovné, nedeformované a k povrchu krystalu dobře přiléhají už jen svou vahou. Měření byla provedena s Ge ATR krystalem ve střední infračervené oblasti (od 600 do 4000 cm^{-1}), v rozlišení 4 cm^{-1}, ko-adicí 64 scanů. Srovnání výsledků měření reflexní a ATR technikou ve stejném místě ukazuje obrázek 6.

Ze srovnání lze vyvodit, že i) spektra se liší, ii) spektrum získané ATR technikou není deformované a podobá se standardnímu transmisnímu spektru (lze snadno vyhodnotit), iii) v reflexním spektru se kromě deformací objevují i inverzní pásy, iv) interpretace není zcela shodná – zatímco dominantní pás Pb-karboxylátů při 1540 cm^{-1} (asymetrická COO- vibrace) lze rozpoznat v obou případech shodně, v reflexním spektru lze navíc rozpoznat další pásy (např. esterový pás při 1745 cm^{-1} nebo amidový pás I. při 1640 cm^{-1}, indikující možná zbytky svrchního laku, a také široký pás při 2100 cm^{-1}, odpovídající Pruské modři). Odlišnosti mohou být dány skutečností, že technika ATR poskytuje informaci jen z tenké povrchové vrstvy na rozdíl od reflexní techniky, kde je hloubka průniku IR záření těžko

definovatelná. Také je třeba brát v úvahu to, že reflexní měření zabírá větší plochu než kontaktní měření ATR krystalem a je možné, že byl analyzován i okraj modrého pláště. *(Obr. 6)*

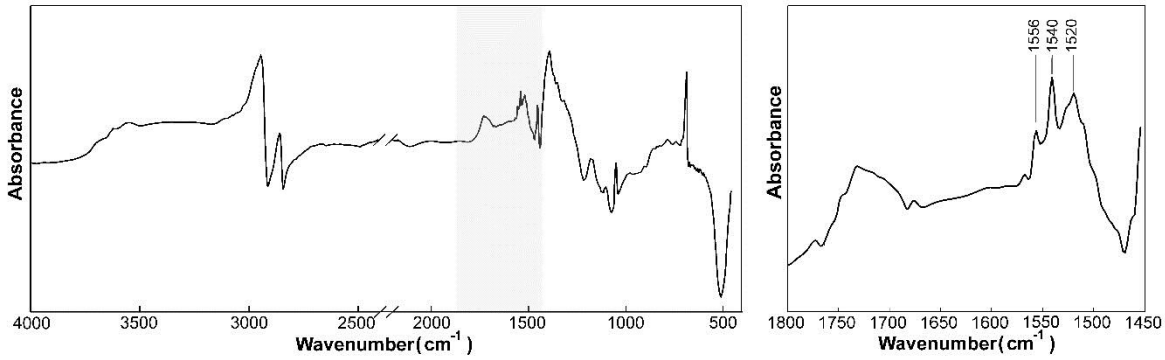




Obr. 6 *Identifikace olejového pojiva v miniaturní malbě podle degradačních produktů - Pb-karboxylátů, a to na základě jejich charakteristického pásu při 1540 cm^{-1} – reflexní technikou (a) s následnou matematickou korekcí deformovaného spektra (oprava znázorněna přerušovanou čarou) a technikou ATR (b) (obrázek dle Garrappa a kol., 2021); nahoře detail hladké plochy nosiče, na nějž se dílo pokládá při ATR měření (hrot krystalu je umístěn v rovině povrchu (c, označeno šipkou)*

2.2.2.4. Přenosný spektrometr vs. infračervený mikroskop

Pro účely srovnání byly některé miniatury měřeny také laboratorním infračerveným mikroskopem v reflexním módu (ATR techniku nebylo možno v tomto případě použít). Pro tento účel byl využit infračervený mikroskop Hyperion 3000 spojený se spektrometrem VERTEX (Bruker, Německo) vybavený širokopásmovým MCT detektorem pro střední infračervenou oblast (4000 – 450 cm^{-1}). Spektra byla získána s rozlišením 4 cm^{-1} a typickým počtem scanů 64. Stejný mikroskop použili k analýze miniaturních portrétů a měděné podložce i Veiga a kol., 2015, za stejných podmínek, ovšem s využitím ATR techniky. I v tomto publikovaném případě nešlo o screening celého díla, ale o řešení cílené otázky – jednalo se o složení adhezivní vrstvy použité k lepení zlaté fólie. V našem případě jsme se ptali na krystalinitu olovnatých mýdel - ukázka výsledku analýzy miniatury na skle je uvedena na obrázku 7.

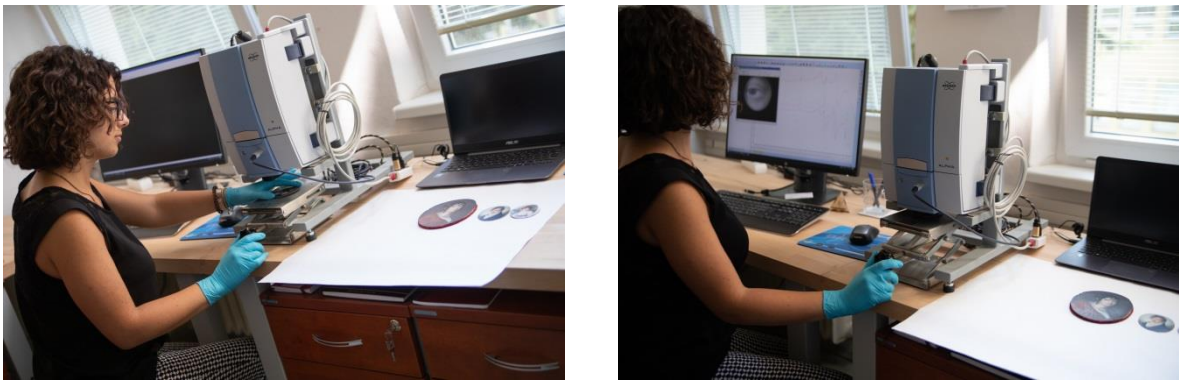


Obr. 7 *Využití citlivějšího chlazeného MCT detektoru v infračerveném mikroskopu pro analýzu vybraných detailů miniaturní malby – aplikace pro určení krystalinity karboxylátů (triplet pásů 1556, 1540 a 1520 cm^{-1}) ve vybrané oblasti (vlevo celé spektrum, vpravo detail vybrané části spektra s charakteristickými pásy)*

Z obrázku jsou patrny možné výhody použití infračerveného mikroskopu k analýze miniatur, kterými jsou vyšší prostorové a spektrální rozlišení. Zároveň jde však o nevýhody – tenké vrstvy malby poskytují slabý analytický signál, který je při reflexním měření lepší „sbírat“ z větší plochy (tedy vysoké prostorové rozlišení se nevyužije a není ani potřeba). Reflexní spektra jsou v principu srovnatelná. Mikroskop se tak hodí jen k řešení speciálních úloh – např. k hledání rozdílů v distribuci různě krystalických mýdel v rámci malé plochy, jak ukazuje obrázek. Pro screening díla se ale nehodí – ze srovnání plyne, že počet analýz s vysokým podílem šumu je vyšší než u přenosného spektrometru ALPHA. K tomu je třeba přičíst další nevýhody – měření výhradně *ex situ* (miniatury je třeba transportovat), zpravidla i nutnost chlazení (při využití citlivějších MCT detektorů).

2.2.2.5. Doporučení obecného postupu

Měření miniaturních portrétů technikami FT-IR se obecně neliší od měření jiných druhů výtvarných děl. Na základě provedeného výzkumu lze však zmínit některá specifika – i když lze miniaturní portréty umístit na stolek infračerveného mikroskopu (což u rozměrnějších výtvarných děl není možné), nepřináší toto měření žádné podstatné výhody proti měření přenosnými přístroji. Je tedy doporučeno volit pro analýzu přenosné FT-IR spektrometry, nejlépe stolní s integrovanou kamerou, které umožňují stabilní a dobře lokalizované měření ve vybraném místě miniaturního portrétu. Příkladem takového spektrometru je spektrometr ALPHA (Bruker, Německo). Spektrometr je možno umístit horizontálně (na stůl nebo stativ), nám se však osvědčilo umístění vertikální *(Obr. 8)* ve speciálně vyrobeném rámu, které při analýze umožňuje ponechat miniaturní portréty ležet v horizontální poloze na výsuvném stolku – ten také umožňuje flexibilně a přesně nastavit vzdálenost objektu od spektrometru. Velikost analyzované plochy je dána průměrem výstupního otvoru, který lze měnit, a vzdáleností měřeného objektu od tohoto výstupu. Měření nemusí být kontaktní, je však třeba minimalizovat vzdálenost kvůli zeslabení signálu.



Obr. 8 *Měření miniaturního portrétu přenosným spektrometrem ALPHA fixovaným ve vertikální poloze – umísťování miniatury na výsuvný stolek (vlevo) a zaměřování bodu pomocí integrované kamery (vpravo)* (*© Laboratoř ALMA)*

Při vlastním měření lze vycházet z principů daných dříve vydanou metodikou (Čermáková a Košařová, 2016) s tím, že miniaturní malba má jistá specifika. Výhodou je omezený počet vrstev a často absence svrchního laku - pokud malbu překrývá kompaktní lak, je neinvazivní detekce pojiva barevné vrstvy znemožněna. Metodou lze samozřejmě identifikovat i řadu anorganických komponent, pro kompletní popis pigmentů však primárně slouží ostatní metody (XRF v kombinaci s RS a/nebo XRPD). Detailní malba miniatur vyžaduje stabilitu přístroje a přesné zaměření, což omezuje výběr vhodných přístrojů. Analýza přenosným přístrojem by měla zahrnout tyto kroky:

1. Kontrola/úprava vnějšího prostředí (specifický požadavek pro měření miniatur na slonovině, které se deformují vlivem kolísající vlhkosti – ideální je stabilní prostředí s RH = 50-60%)
2. Výběr přístroje podle typu úlohy (pro většinu úloh lze doporučit přenosný stolní FT-IR spektrometr s integrovanou kamerou pro měření *in situ*)
3. Seznámení se s technickými parametry přístroje, zapnutí
4. Změření pozadí (většinou s pomocí speciálního nástavce)
5. Příprava přístroje pro vlastní analýzu (např. výběr nástavce - masku omezující IČ paprsek do požadovaného průměru, pro analýzu miniatur většinou nejmenší možný, tj. cca 2 mm^2)
6. Příprava objektu pro vlastní analýzu (dle konkrétního uspořádání pro měření, v případě spektrometru ALPHA např. dle obrázku 8, včetně úpravy polohy a výběru místa měření pomocí integrované kamery, zaostření a dokumentace, uložení fotografie)
7. Kontrola signálu (dle postupu v měřicím programu) a maximalizace amplitudy signálu mírnou úpravou vzdálenosti mezi spektrometrem a objektem (při maximálním signálu by obraz měl zůstat ostrý). Tento krok je velmi důležitý pro kvalitu výsledného spektra. Pokud nelze dosáhnout dostatečné úrovně signálu, je třeba zkusit jiné místo měření.
8. Vlastní měření, ideálně v plném rozsahu (4000-400 cm^{-1}), s krokem 4 cm^{-1}. Počet 32 scanů je většinou dostatečný, příp. 64. Další navyšování počtu zpravidla nepřináší významný benefit. Pokud je spektrum zašuměné a je třeba navýšit počet scanů, je třeba opakovat i měření pozadí (počet scanů musí být shodný)
9. Doporučuje se opakovat měření stejného bodu alespoň 3x
10. Úprava naměřeného spektra (u reflexních spekter jde zejména o korekci deformovaných částí spektra dle Kramers-Kröniga)
11. Interpretace dat (s využitím vlastních nebo komerčních knihoven)

Interpretace dat ve smyslu popisu malířské techniky díla či jeho částí, původní či nepůvodních, včetně popisu projevů degradací apod. vyžaduje znalost historické výtvarné techniky a kontextu technologického vývoje v malířství a není součástí této metodiky.

2.2.3. Ramanova spektroskopie (RS) – přímá detekce pigmentů

2.2.3.1. Aplikace RS pro analýzu miniatur

RS je v oboru analýzy kulturního dědictví metodou používanou velmi hojně, a to v mnoha aplikacích. Používány jsou přitom jak přístroje laboratorní, zejména Ramanovy mikroskopy, k analýze mikrovzorků, tak přenosné spektrometry k analýze objektů a výtvarných děl (např. Lauwers a kol., 2014) I když jde o metodu rychlou a nedestruktivní k popisu celé malířovy palety se obecně nehodí – může být dosti selektivní díky preferenci těch pigmentů, které vykazují silný Ramanův rozptyl (např. jednoduché oxidy a sulfidy – hematit, anatas, rumělka) a potlačovat naopak ty se slabým rozptylem (např. alumosilikáty - hlinky), i když jsou v malbě zastoupeny více (Košařová a kol., 2016). Lépe se analyzují jednotlivá zrna pigmentů než průměrná složení vrstev. Tímto často pracným postupem lze ale získat informace o charakteristických příměsích (nezjistitelných z průměrných analýz) nebo o různých strukturních typech použitých pigmentů. Označení metody jako „neinvazívní“ může být ale v některých případech sporné. Analytickým zářením jsou tu lasery o různých vlnových délkách (nejčastěji 532 a 785 nm), jejichž vyšší výkon často způsobuje malé poškození v místě dopadu – okem nepozorovatelné, avšak zjistitelné při mikroskopickém ohledání. Jsou zajisté typy maleb, kde tento efekt nijak nevadí, např. nástěnné malby, ale i mnohé klasické obrazy, u děl choulostivějších k degradaci (např. s vysokým podílem organických barviv) se však má smysl touto mikrodestruktivitou

RS zabývat a efekt minimalizovat výrazným snižováním výkonu laseru při analýze. Mezi choulostivá díla patří i miniatury, a to s ohledem na drobnou detailní malbu, kde jsou jakákoliv poškození více patrná. Dalším komplikujícím faktorem je pak to, že miniaturní malby jsou často tenkovrstvé a pronikavost laseru může být nevýhodou – velmi se projeví efekt podložky, zatímco koncentrace pigmentů v barevné vrstvě jsou pro jejich identifikaci nízké, při nízkých energiích často pod mezí detekce. I přes tyto nevýhody byla Ramanova spektroskopie k analýze miniaturních portrétů již s úspěchem použita, a to s využitím stolních Ramanových mikroskopů.

Ramanův mikroskop Horiba Jobin Yvon XploRA s lasery o vlnové délce 638 a 532 nm byl použit k analýze anglických miniaturních portrétů na pergamenu a papíře z 16. a 17. století, přičemž výkon laseru byl pro účely tohoto měření snížen z běžných 10 mW (při zvětšení objektivu 50x) na 0.1 – 1 mW. Vedle běžných pigmentů (např. olovnatá běloba, azurit, malachit, rumělka, realgar, auripigment, ultramarin) byla touto metodou zjištěna i přítomnost modrozeleného rouaitu - $Cu_2(NO_3)(OH)_3$, který je velmi specifickou příměsí Cu pigmentů, nalezenou vůbec poprvé. (Burgio a kol., 2012) Stejný typ mikroskopu, avšak s odlišnými vlnovými délkami laserů, byl použit i k analýze portugalských miniatur na měděné podložce ze 17. a 18. století; výkon laseru byl přitom snížen na hodnotu nižší než 1.0 mW (632,8 nm), respektive 2.8 mW (785,0 nm). V tomto případě pomohla metoda např. i k určení strukturního typu použité olovnato-cíničité žluti. (Veiga a kol., 2014) Prozatím unikátní studií je analýza miniatur na slonovině, které nebyly vyjmuty z rámu a ponechány ve formátu určeném k vystavování, tedy opatřeny ochranným sklem. Ve výzkumu bylo využito hned několik Ramanových mikroskopů – vedle dvou mikroskopů řady Horiba (532 nm) i mikroskop Senterra (Bruker) s lasery 532 a 785 nm a FT-Ramanův mikroskop (Bruker, 1064 nm). Bylo zjištěno, že při použití středně vysokých výkonů (1-10 mW) lze komponenty barevné vrstvy zjistit i přes ochranné sklo (které samo poskytuje charakteristické Ramanovo spektrum). (Mancini a kol., 2012) Sklo je však dalším komplikujícím faktorem, který dále prohlubuje selektivitu analýzy zmíněnou v úvodu. Z celkem 7 zjištěných pigmentů byl pouze jediný (ftalocyaninová modř) zjištěn všemi přístroji, v ostatních případech maximálně třemi z nich, většinou jen dvěma nebo jen jedním. Znamenalo by to, že pro dosažení relevantního výsledku je třeba kombinovat vždy více Ramanových mikroskopů, což se jeví jako nepraktické. Je určitě snazší miniatury před analýzou rozebrat a měřit bez ochranné vrstvy skla. Dále je důležité zjištění, že nežádoucí jev fluorescence, který je často způsoben slonovinovou podložkou, lze minimalizovat použitím laseru 785 nm. Při použití zeleného laseru (532 nm) je pak třeba k eliminaci tohoto jevu použít větší zvětšení s lepší fokusací (ideálně objektiv 200x, N.A. 0.62).

Některé z mikroskopů použité ve výše uvedených publikovaných studiích se označují jako přenosné a tedy vhodné i pro analýzu *in situ*. Jde však spíše o zařízení „převozitelná“ a vždy je třeba zvážit, zda není výhodnější transportovat miniatury k těmto (primárně laboratorním) přístrojům. Pro účely této metodiky a k doplnění již publikovaných studií jsme se proto rozhodli otestovat mobilní Ramanův spektrometr, primárně koncipovaný jako snadno přenosný, který splňuje definici snadné manipulace a flexibility pro analýzu *in situ*. Přenosné Ramanovy spektrometry se dosud k analýze miniatur nepoužívaly, ačkoliv lze některé z nich kombinovat s malými mobilními optickými mikroskopy. Nelze sice dosáhnout takového zvětšení a prostorového rozlišení jako s Ramanovými mikroskopy, ale pro analýzu výtvarných děl, nikoliv mikrovzorků, to postačuje. Také pro majitele a správce sbírek je takové řešení dostupnější a flexibilnější.

2.2.3.2. Výběr vhodného přenosného Ramanova spektrometru

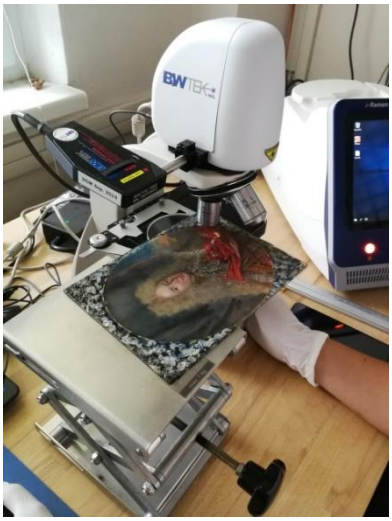
Při výběru přenosného Ramanova spektrometru je důležité nejprve definovat zaměření výzkumu, což ovlivní jak výběr typu přístroje (ruční nebo stolní), tak výběr vlnové délky laseru (532, 785 nebo

1064 nm). Pro analýzu miniaturních maleb je jistě vhodnější stolní přenosný spektrometr, a to ze stejných důvodů, jako tomu bylo u spektrometrů infračervených. Ruční přístroje jsou konstruovány jen pro snadnou kvalitativní analýzu typu „point-and-shoot“ homogenních materiálů, např. ve farmaceutickém průmyslu. Neumožňují přesné zaměření analyzovaného bodu, i když z analytického hlediska jsou některé z nich opravdu velmi kvalitní (např. Bravo, Bruker). Stolní přenosné Ramanovy spektrometry naproti tomu nabízejí větší flexibilitu a schopnost provádět i kvantitativní analýzu. Spektrometr je spojen s měřicí sondou vláknovou optikou, která může být zavedena i do mobilního optického mikroskopu. Takovými přístroji jsou například EzRaman-I Dual (Enwave Optronics, USA) nebo i-Raman Pro (B&WTEK, USA).

Druhým důležitým bodem je volba laseru. Nevýhodou přenosných spektrometrů je fakt, že oproti Ramanovým mikroskopům mohou být efektivně vybaveny pouze jedním typem laseru. V praxi analýzy umění se nejčastěji používají lasery 532 a 785 nm, které jsou poměrně univerzální. Pro analýzu miniaturních portrétů neplatí v tomto ohledu nic specifického. Vhodným kompromisem umožňujícím analýzu většiny anorganických tak organických složek při nižším riziku fluorescence je laser s vlnovou délkou 785 nm. (blíže viz např. Košařová a kol., 2016) Naší volbou byl tedy nakonec i-Raman Pro (B&WTEK) s laserem 785 nm, přídavným optickým mikroskopem (BAC151) se dvěma objektivy (20x a 50x) achlazeným CCD detektorem (-25°C).

2.2.3.3. Volba měřicího uspořádání a parametrů

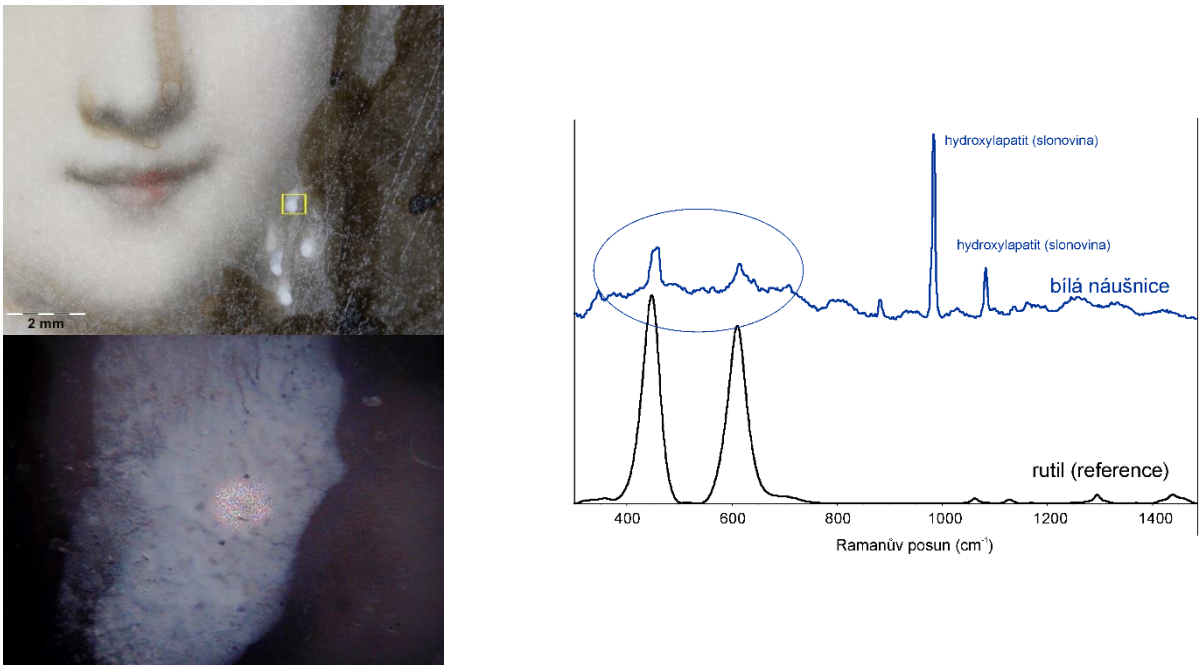
V rámci testování jsme vyzkoušeli obě varianty, které umožňují stolní přenosné Ramanovy spektrometry - měření sondou přímo (z ruky, nebo umístěné v podpěrce) a měření s využitím mobilního mikroskopu. Druhá varianta je pro měření miniatur jednoznačně výhodnější. Umožňuje precizní zaměřování (důležitá je přesná vzdálenost) a větší zvětšení (v našem případě až 50x) a tedy analýzu menších ploch. Jednoduše přenosný přístroj, který lze použít kdekoliv v galerii či muzeu, tak získává některé z výhod větších laboratorních Ramanových mikroskopů. Možné měřicí uspořádání vhodné pro analýzu miniatur je znázorněno na obrázku 9. V některých případech může být obtížné najít rovnou plochu k měření z důvodů nerovného povrchu miniatur a deformací slonovinových destiček vlivem kolísající vlhkosti. Je proto třeba dbát na stabilní prostředí (vlhkost, teplota) v dostatečném předstihu před a v průběhu měření.



Obr. 9 *Největší z analyzovaných miniatur (portrét císaře Josefa I Habsburského (1678—1711), 90. léta 17. století, neznámý autor, NPÚ České Budějovice, pobočka Český Krumlov podmalba na skle, obdélník, 19,5 x 14,3 cm podmalba na skle) pod objektivem mobilního optického mikroskopu, kam je zleva přivedena měřicí sonda - vláknovou optikou vycházející z přenosného Ramanova spektrometru i-Raman PRO (vpravo)* (*© Laboratoř ALMA)*

V úvodu bylo řečeno, že RS je v této aplikaci úspěšnější při analýze pigmentových zrn ve směsích spíše, než při analýze větších průměrných ploch, kde se snáze projeví fluorescence vlivem podložky

nebo přítomnosti organických složek barvy. Příklad detailního zaměření a analýzy přenosným spektrometrem ukazuje obrázek 10.



Obr. 10 *Výřez miniaturní malby (vlevo nahoře) a fotografie ze zaměřovací kamery mobilního mikroskopu zobrazující detail bílé náušnice ve 20-ti násobném zvětšení (vlevo dole) - světlý bod uprostřed je plocha ozářená laserem (analyzovaná plocha) o průměru cca 100 - 150 µm; vpravo je výsledné spektrum (modrá křivka) prokazující přítomnost titanové běloby (TiO_2) rutilového typu vyráběné až v druhé polovině 20. století; tento nález tak pomáhá určit stáří tohoto zjevného falza*

Další výhodou sofistikovanějších přenosných spektrometrů je, že lze výkon laseru plynule regulovat, a tedy v každém bodě minimalizovat riziko poškození. U přístroje i-Raman PRO odpovídá maximální výkon hodnotě 340 mW (100%), lze ho však nastavit v celém rozsahu 0-100% s krokem 1%. Toto nastavení se ukázalo jako asi nejdelikátnější a velmi důležitá část procedury – tak, aby bylo možné získat maximum analytické informace při minimálním riziku poškození. Pro zamezení mikrodestruktivity (tedy v tomto případě termální degradace materiálu v bodě analýzy) je obecně důležitá znalost působení těchto faktorů (i) fyzikální vlastnosti laseru, (ii) výkon laseru, (iii) konstrukce přístroje, (iv) velikost analyzované plochy, (v) fyzikální vlastnosti analyzovaného povrchu, (vi) chemické složení analyzovaného materiálu. Body (i) až (iv) přímo souvisejí s volbou přístroje. Například Ramanovy mikroskopy mají obecně výkonnější zdroje a paprsek fokusují do menší plochy, protože se primárně zaměřují na analýzu mikrovzorků. Pokud byly použity k přímo k analýze výtvarných děl, bylo vždy třeba výkon laseru redukovat velmi zásadně, protože fokusace svazku do mikrometrové plošky způsobuje vyšší ohřátí (princip lupy). Ramanovy mikroskopy však tato metodika k analýze miniatur nedoporučuje. Naopak u přenosných přístrojů je situace odlišná – k analýze objektů kulturního dědictví a výtvarných děl jsou často přímo konstruovány. Výkon laserového zdroje (obvykle v rozmezí 75-500mW) je na cestě k analyzovanému bodu dále ovlivňován jednak konstrukčně (optickou cestou, rozdíl mezi vstupní hodnotou a hodnotou měřenou v místě dopadu na analyzovaném díle může být i 3-4 násobný, Vandenabeele a kol., 2004), a často i softwarově. Software může maximální výkon limitovat právě kvůli riziku poškození. Z těchto důvodů nelze obecně doporučit jednu optimalizovanou a uživatelsky nastavitelnou procentuální hodnotu výkonu, protože

100% může být v případě různých přístrojů velmi různé číslo. U přenosných přístrojů také platí, že se laserem ozařují násobně větší plochy než u Ramanových mikroskopů, a tedy termální energie tolik nevzroste. Pro uživatele je důležité zejména:

- volit přístroj s plynulou regulací v plném rozsahu výkonu laseru a jemným krokem, tak aby byl výkon laseru stále kontrolován
- znát fyzikální vlastnosti a chemické složení analyzovaného povrchu (zjištěné dříve screeningovými metodami XRF a FT-IR

Je velký rozdíl v potenciální míře destruktivity mezi světlými (dobře reflektujícími) a tmavými (silně absorbujícími) plochami. Specifikem miniaturní malby proti klasickým závěsným obrazům je, že reflektivních povrchů je více díky časté absenci svrchních laků. Lak totiž plochu nejen ztmavuje, ale je i náchylnější k termální degradaci (spálení). Právě přítomnost laků zjistí předchozí screening pomocí FTIR. U silně odrážejících (světlých) ploch je tedy možné pracovat i při násobně vyšším výkonu, naopak u tmavších silně absorbujících je třeba držet se blízko minimální hodnoty výkonu (1-10%). Ke zvážení hodnoty výkonu je důležité mít předem co nejvíce informací o chemickém složení (XRF) a přítomnosti organických pojiv a laků (FT-IR). Obecné pravidlo pro měření vzácných výtvarných děl je, že je třeba vždy začít s minimální hodnotou výkonu a postupně ji zvyšovat až k dosažení přijatelného signálu. V řadě případů se může stát, že i když signál není dostatečný, nelze zvyšovat výkon z důvodu zvýšeného rizika silné absorpce záření materiálem. V takovém případě je třeba vyhledat jiný bod k měření. Toto opatrné balancování mezi kvalitou signálu a šetrností k dílu činí celou proceduru poměrně zdlouhavou.

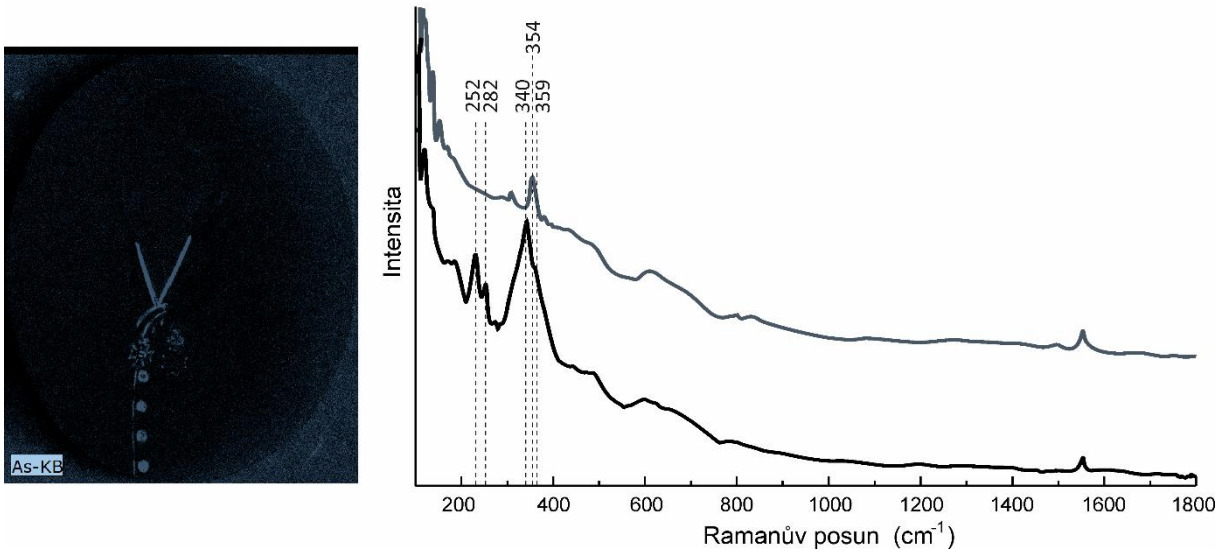
Dalším volitelným parametrem je, stejně jako u FT-IR, počet scanů a také načítací čas v jednom bodě. Zatímco u FT-IR měření miniatur bylo možno držet stabilní počet scanů (obvykle 32, výjimečně 64), u RS měření je počet scanů a načítací čas velmi variabilní a úzce souvisí s povahou měřeného materiálu v daném místě. Nelze proto doporučit žádné závazné hodnoty. Stejně, jako zvyšováním výkonu laseru, lze kvalitnějšího signálu docílit prodlužováním načítacího času nebo zvyšováním počtu scanů. Načítací čas ale zase nesmí být příliš dlouhý, aby nedošlo k zahlcení detektoru nebo nepřiměřeně dlouhému ozařování choulostivých materiálů náchylných k degradaci. Oba tyto parametry spolu s výkonem laseru je třeba ladit společně v každém bodě a optimalizovat proceduru ve vztahu ke každému materiálu a objektu.

V našem případě (s přístrojem i-Raman PRO) jsme miniatury měřili s výkonem laseru v celém přípustném rozsahu, úspěšných analýz jsme dosáhli většinou v rozsahu 10-100%, ve spektrálním rozsahu 100-3200 cm^{-1} a s velmi proměnlivými načítacími časy i počty akumulací spekter (scanů). Díky tenkým vrstvám a nízké koncentraci pigmentů bylo ale řada pokusů neúspěšných – zejména tehdy, když nebylo možné u silně absorbujících ploch zvyšovat výkon laseru. Nízké koncentrace tak použití metody u miniatur výrazně limitují.

2.2.3.4. Dosažené výsledky

Optimalizovaným postupem bylo možno získat výsledky srovnatelné s popisovanými výsledky měření Ramanovými mikroskopy, a to *in situ* a bez rizika poškození díla. Přenosný Ramanův spektrometr navíc umožňuje flexibilitu měření větších ploch (sondou, řádově mm v průměru) a menších ploch (mikroskopem, řádově desítky až stovky µm v průměru). Lepší signál poskytovaly dle očekávání pigmenty typu oxidů a sulfidů (rumělka, hematit, auripigment, realgar, masikot, minium), zjištěny byly ale i pigmenty další (indigo, Pruská modř, chromová žluť, olovnatá běloba ad.). Příklad přínosného a výhodného použití Ramanovy spektroskopie je uveden na obrázku 11. Analýza prvkového složení prokázala v místě lemu košile vojenského důstojníka v červené barvě As a Hg.

Vzhledem k možnému překryvu linií As-Kβ a Hg-Lβ nebylo možné rozhodnout, zda je přítomna jen rumělka (HgS) nebo i pigmenty na bázi As. Pouze RS analýzou byla potvrzena přítomnost rumělky i realgaru (α-As_4S_4), navíc včetně jeho degradačního produktu pararealgaru.



Obr. 11 *Realgar (354 cm^{-1}) a pararealgar (231, 340 cm^{-1} a 359 cm^{-1}) spolu s rumělkou (252, 282 a 343 cm^{-1}) ve dvou měřeních v místě červeného lemu košile se zvýšeným obsahem As (jak indikováno příslušnou prvkovou mapou získanou MA-XRF skenerem)*

2.2.3.5. Doporučení obecného postupu

Obecně by mělo platit, že RS by měla být prováděna jako třetí krok po měření XRF a FT-IR. Nejde totiž o typicky screeningovou metodu, kterou by bylo možné komplexně vyhodnotit pigmentové složení díla, o němž není ještě nic známo. Je třeba mít jasnou představu o chemickém složení pigmentů (XRF je rychlá screeningová metoda) a také organických složek (měření přenosným FTIR spektrometrem je rovněž rychlé a umožňuje změřit všechny podstatné části malby). Na základě toho lze pak formulovat otázky a vybrat místa k cílené analýze pomocí RS a také XRPD (viz druhá část metodiky). Průběh vlastní analýzy tedy bude vždy ovlivněn povahou otázek. Měření může být zdlouhavé a není vždy nutné analyzovat všechny barvy, části a detaily. Je sice možné měřit jak Ramanovým mikroskopem, tak přenosným Ramanovým spektrometrem, druhou variantu je však třeba upřednostnit vzhledem k nižší míře rizika poškození a také možnosti měřit *in situ* s velkou variabilitou uspořádání. Je však třeba vybrat jen jeden typ laseru. Doporučen je laser o vlnové délce 785 nm. Analýza přenosným přístrojem by měla zahrnout tyto kroky:

1. Kontrola/úprava vnějšího prostředí (specifický požadavek pro měření miniatur na slonovině, které se deformují vlivem kolísající vlhkosti – ideální je stabilní prostředí s RH = 50-60%)
2. Výběr přístroje podle typu úlohy (pro většinu úloh lze doporučit přenosný stolní Ramanův spektrometr s integrovanou kamerou a mobilním mikroskopem pro měření *in situ*)
3. Seznámení se s technickými parametry přístroje, zapnutí, volba analytického uspořádání (sondou z ruky, z podpěrky, nebo vedenou skrze optický mikroskop – pro miniatury je doporučeno měření s optickým mikroskopem)

4. Nastavení parametrů (počet scanů, načítací čas) a změření pozadí detektoru (při každé změně parametrů měření je třeba vždy změřit znovu i pozadí detektoru; pokud se parametry nemění, je možné měřit více bodů se stejným nastavením)
5. Příprava objektu pro vlastní analýzu (umístění na pracovní stolek mikroskopu, vyhledání vhodného místa pomocí vestavěné kamery a osvětlení mikroskopu + zaostření do roviny ostrosti; nemusí být snadné při nerovném povrchu); před vlastním měřením vypnout osvětlení mikroskopu a všechna umělá osvětlení v místnosti, protože mohou ovlivňovat výsledné spektrum
6. Příprava přístroje pro analýzu – nastavení výkonu laseru (u tmavých a potenciálně všech silněji absorbujících ploch je třeba začít vždy na úrovni 10% a nižší a pak ji případně opatrně zvyšovat)
7. Zahájení měření zapnutím laseru (pokud je další zvyšování výkonu rizikové a nevede k analytickému výsledku, neprodlužovat čas načítání, měření přerušit a vybrat jiný bod), po ukončení každého měření vypnout laser, pokud se tak neděje automaticky
8. Kontrola povrchu miniatury po každém jednotlivém měření s rozsvíceným osvětlením mikroskopu, posun k dalšímu bodu (pokud se nedaří získat dostatečně kvalitní spektrum, je možno změnit parametry (bod 4), změřit znovu pozadí detektoru a opakovat měření bodu)
9. Ukládání naměřených spekter bezprostředně po každém měření (jinak mohou být přepsány další analýzou)
10. Zpracování dat pomocí příslušného softwaru
11. Interpretace dat (s využitím vlastních nebo komerčních knihoven)

Interpretace dat ve smyslu identifikace pigmentů dle přítomných minerálů a jejich struktur, včetně popisu degradací apod. vyžaduje znalost historických výtvarných materiálů a jejich používání a není součástí této metodiky.

2.3. Část difrakční

2.3.1. Prášková rtg. difrakce (XRPD) obecně

2.3.1.1. Aplikace metody v oboru analýzy miniatur

Prášková rentgenová difrakce (XRPD) patří mezi standardní metody analýzy pevných látek a je vhodná k popisu fázového (mineralogického) složení neznámého vzorku/materiálu. V oboru analýzy výtvarného umění tak poskytuje podobný typ informace jako Ramanova spektroskopie (RS), má však řadu výhod. Je výhodné ji použít k identifikaci pigmentů ve složitých směsích, rozpozná spolehlivě všechny přítomné krystalické látky (nad mezí detekce) a na rozdíl RS může být snadno i metodou kvantitativní. Výborně se dále hodí k rozlišování různých strukturních modifikací látek, a to na základě přesného krystalografického popisu a ke zkoumání druhotných fázových změn souvisejících s degradací pigmentů. (Švarcová a kol., 2008 a 2010) Další výhodou je, že rtg. záření je k dílům šetrnější než lasery. I přes řadu výhod nebyla XRPD dosud nikdy využita k neinvazívní analýze miniaturních portrétů, jde tak o metodický postup zcela nový a testovaný vůbec poprvé. Proto je tato část zpracována podrobněji, s vysvětlením principů metody a s ukázkami. Některé s dosažených výsledků jsme již publikovali ve vědeckých článcích předcházejících této metodice (Hradilová a kol., 2020 a Garrappa a kol., 2020)

V první části textu je metoda představena a jsou doporučeny vhodné postupy, jak XRPD s úspěchem použít při analýze složení barevných vrstev na portrétních miniaturách bez ohledu na konkrétní přístroj. V poslední části jsou uvedeny konkrétní případy analýz, kdy XRPD přinesla zajímavé poznatky o studovaných portrétních miniaturách.

Metoda XRPD slouží obecně ke studiu složení polykrystalických materiálů a poskytuje informace i o samotné krystalové struktuře. Ačkoliv by se z názvu metody mohlo zdát, že studovaný vzorek musí být ve formě prášku, není to pravda. Vzorek může být i ve formě kompaktního polykrystalického materiálu jako je např. plech, keramika, vrstva. Metoda je schopná identifikovat více než 440 000 krystalických fází porovnáváním naměřeného difraktogramu se záznamy v komerčně dostupné databázi Powder Diffraction File.

Analýza vhodně vybrané oblasti na miniatuře může poskytnout cenné informace o tom, které krystalické fáze jsou přítomné, a doplnit tím informace získané jinými metodami. Nepostradatelnou je tato metoda především tehdy, pokud potřebujeme identifikovat pigmenty a materiály, které mají podobné nebo stejné chemické složení, ale liší se strukturně, tj. např. jílové minerály a oxidy železa v hlinkách, zelené a modré pigmenty na bázi mědi nebo olovnaté pigmenty a jejich degradační produkty. Metoda může mimo jiné přispět k určení provenience použitých pigmentů, např. hlinkových (Hradil a kol., 2015 a 2016) nebo k lepšímu popisu degradačních změn - na miniaturním portrétu jsme takto rozpoznali například degradaci auripigmentu (As_2S_3) a vznik mimetitu ($Pb_5(AsO_4)_3Cl$) jako druhotné fáze, což doprovází ztráta původní barevnosti. (Hradilová a kol., 2020) Zatímco u jiných analytických metod používaných v oboru kulturního dědictví (XRF, FT-IR, RS) jsou dostupné komerčně vyráběné přenosné přístroje, u této metody tomu tak není; přenosných přístrojů existuje ve světě pouze několik, a to speciálně sestavených. Pro analýzu miniatur metodou XRPD je tedy nutné vždy přivézt miniaturu na specializované pracoviště, které je vybaveno vhodným přístrojem. Není tedy zatím komerčně dostupná spolehlivá XRPD analýza miniatur *in situ*.

Pro analýzu metodou XRPD je důležité, aby byl vzorek plochý a také, aby nebyl příliš velký a bylo jej možné bezpečně umístit do přístroje. Tradiční závěsné obrazy jsou pro měření klasickým laboratorním difraktometrem příliš velké, proto je potřeba z nich odebírat vzorky nebo použít

některý z omezeně dostupných přenosných přístrojů. Naopak drobná velikost, plochý povrch a snadný transport portrétních miniatur jejich měření klasickým difraktometrem umožňuje, díky čemuž je možné analyzovat barevné vrstvy přímo na miniatuře bez nutnosti odběru vzorku. Vzhledem k tomu, že jednotlivé miniatury se od sebe mohou materiálově a velikostně značně lišit, je nutné ke každé z nich přistupovat individuálně, a není tudíž možné stanovit jeden jednotný postup analýz. Stejně jako v případě RS platí, že XRPD není screeningovou metodou i vzhledem k časové náročnosti každé jednotlivé analýzy (řádově hodiny). Po screeningu miniatur rychlými metodami XRF a FT-IR je třeba formulovat otázky, které cíleně odpoví RS nebo XRPD.

2.3.1.2. Teoretické základy metody a dostupné difraktometry

Metoda XRPD využívá rentgenového záření, jehož vlnová délka odpovídá meziatomovým vzdálenostem ve většině struktur pevných látek (řádu jednotek Å, 1 Å = 10^{-10} m). Při průchodu rtg. záření krystalickou látkou dochází k jevu, který se nazývá difrakce a který popisuje tzv. Braggův zákon. Analýzou difraktovaného záření lze získat mnoho zajímavých informací o dané látce.

XRPD je založena několika principech.

1. Každá krystalická látka má jedinečné rozmístění atomů, z nichž je tvořena, v prostoru, a tudíž i její difrakční záznam (difraktogram) je jedinečný.
2. Ve směsi difraktuje každá látka nezávisle, takže výsledný difraktogram je superpozicí difraktogramů jednotlivých fází.
3. Intenzita difrakčních linií každé fáze je úměrná množství fáze ve směsi.

V praxi to znamená, že pokud změříme vzorek složený z více krystalických látek, lze podle poloh tzv. difrakčních linií určit, o jaké krystalické látky se jedná. Navíc je možné podle poměru intenzit těchto linií určit poměr složek v měřeném vzorku. V některých případech je také možné zpřesnit strukturu dané látky nebo určit velikost jejích částic. Při nestandardním měření takových objektů jako jsou portrétní miniatury lze ale předpokládat, že potenciál metody nebude využit plně a že se vyskytne i řada komplikujících faktorů.

Všechny rtg. difraktometry jsou postaveny na principu Braggova zákona, ale jejich uspořádání může mít různé podoby. Každý typ uspořádání má své výhody a nevýhody a výběr dané geometrie se provádí vzhledem k typu studovaného materiálu a typu dat, které od měření očekáváme. Pro analýzu miniatur byla testována dvě uspořádání (geometrie) – Bragg-Brentanovo a mikrodifrakční. Bragg-Brentanovo (B-B) uspořádání je nejčastěji používaným uspořádáním v materiálové analýze a lze předpokládat, že pokud je laboratoř vybavena práškovým difraktometrem, většinou je toto uspořádání možné. Méně rozšířeným uspořádáním je mikrodifrakční uspořádání, které umožňuje analýzu plochy o menších rozměrech (v našem případě v řádu stovek mikrometrů). V současné době existuje na trhu již několik komerčně dodávaných difraktometrů, které lze jednoduchou změnou optických komponent přenastavit z B-B do mikrodifrakčního uspořádání.

2.3.1.3. Požadavky na vybavení laboratorního difraktometru

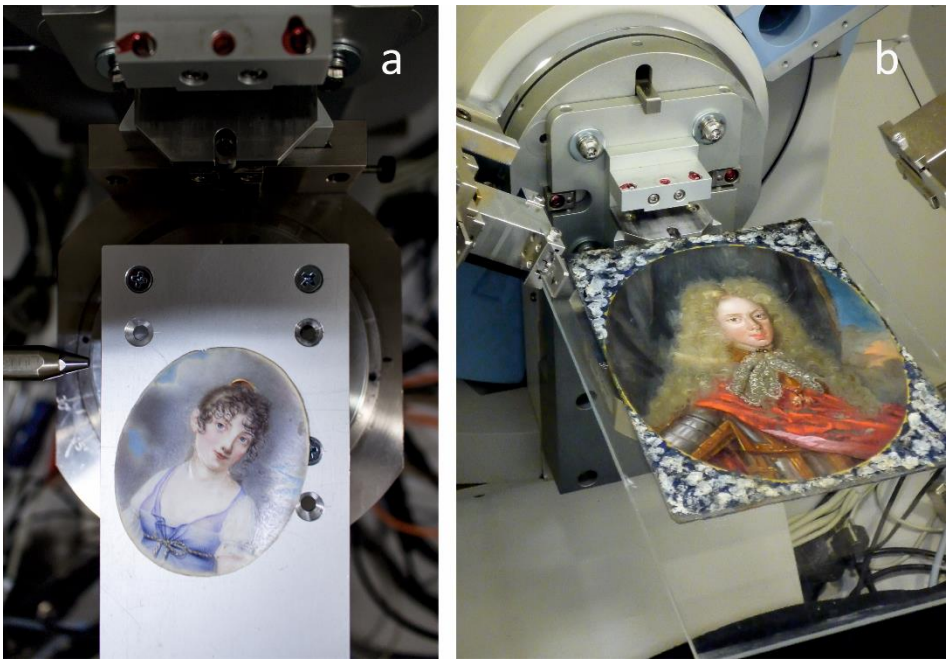
Ve všech případech je nutné si uvědomit, že portrétní miniatura je uměleckým dílem a nikoliv jen vzorkem pro analýzy. Je třeba k ní přistupovat s respektem a opatrností, aby nedošlo k jejímu poškození. Některé v praxi běžné postupy, které umožňují naměřit velmi kvalitní data, nejsou v případě miniatur možné.

Bragg-Brentanovo uspořádání je nejčastěji používaným uspořádáním v každodenní rutinní analýze práškových vzorků, ke kterému se používají výrobcem dodané kyvety, jenž lze do přístroje vložit do

správné polohy bez nutnosti jakéhokoliv nastavování. Analýza nestejně velkých a vysokých vzorků jako jsou portrétní miniatury vyžaduje odlišný přístup a někdy i nadstandardní vybavení, tedy:

1) výškově nastavitelný stolek

- zcela zásadní vybavení, které umožní miniaturu umístit do správné výšky
- je vhodné, když stolek umožňuje náklony (stačí 3-10°) v osách x, y
- posun v osách x, y není nutný, lze jej nahradit posouváním samotné miniatury po stolku
- standardně dodávané stolky bývají většinou menšího rozměru, než je rozměr miniatury. Je proto vhodné stolek opatřit velikostně vhodnou deskou, kterou je možné na stolek pevně připevnit. Taková destička musí být větší než měřené miniatury, protože miniaturu je třeba na destičku umístit tak, aby místo, které chceme analyzovat, leželo v ose goniometru. Miniatura může být tudíž různě pootočená.



Obr. 12 *Destičky umožňující bezpečné měření miniatury a) menší duralová destička pro miniatury běžné velikosti b) větší destička z plexiskla pro nadstandardně veliké miniatury (© Laboratoř ALMA)*

V našem případě jsme si nechali v našich dílnách vyrobit duralovou destičku o rozměrech 70 x 120 mm. Tyto rozměry nejenže nekolidují s optickými prvky Bragg-Brentanova uspořádání, ale umožňují dokonce i mikrodifrakční měření, protože nekolidují s kratší z použitých monokapilár *(Obr. 12)*. Pro měření větších miniatur byla vyrobena ještě jedna větší deska z průhledného plexiskla o rozměrech 170 x 265 mm *(Obr. 12)*, která umožnila spolehlivé umístění miniatury na stolek, aniž by došlo ke kolizi s optikou difraktometru (pouze v B-B uspořádání)

2) programovatelná divergenční clona

- zajistí konstantní velikost ozářené plochy
- není nutná, ale pokud je k dispozici, může být její použití velmi výhodné
- pokud není k dispozici, lze využít běžně používané clony, doporučení pro různé případy viz. kapitola 2.3.2.4.

3) libela se stupnicí

- vhodný doplněk pro rychlou kontrolu a nastavení použité platformy do vodorovné polohy

Mikrodifrakční uspořádání umožňuje analýzu velmi malé plochy (řádově maximálně stovky mikrometrů čtverečních) na vzorku. Primární svazek rtg. paprsků je třeba soustředit na malou ozářenou plochu, k čemuž v dnešní době většina výrobců difraktometrů dodává komponenty, které lze v případě potřeby poměrně snadno připojit ke zdroji rtg. záření, tedy:

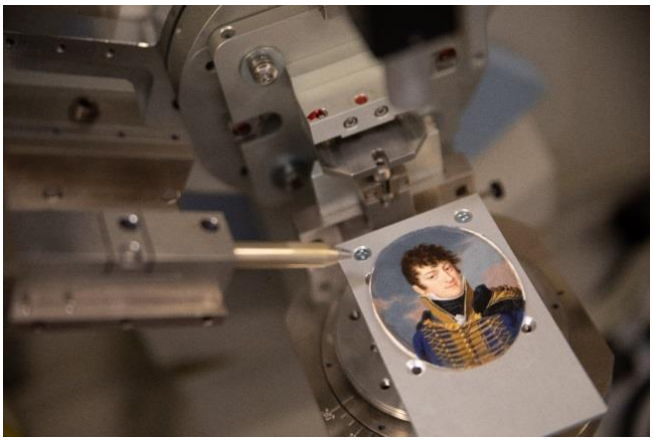
1) monokapilára, polykapilára, mikrozdroj *(Obr. 13)*

- vybavení, které umožňuje fokusaci svazku rtg. paprsků, díky čemuž je možné analyzovat bod o menší velikosti než při B-B uspořádání
- mohou se lišit délkou a také průměrem a intenzitou svazku RTG záření, který z nich vychází
- mohou být součástí rentgenky – mikrozdroje, pak mají výrazně vyšší plošnou intenzitu

2) stolek

- v případě mikrodifrakce je velikost stolku obzvláště důležitá - stolek/destička na něm nesmí kolidovat s optickými komponenty – pokud je to potřeba, je možné z detektoru odmontovat část protirozptylového nástavce

(pro velmi malé miniatury lze použít mikrodifrakční stolek s goniometrickou hlavičkou)



***Obr.13**: Mikrodifrakční uspořádání s monokapilárou o délce 135 mm, výstupní průměr 0,1 mm (© Laboratoř ALMA)*

2.3.2. Doporučení postupu analýzy na základě testování XRPD

2.3.2.1. Testovaný přístroj

Pro účely této metodiky byl k analýze miniatur použit práškový difraktometr X´PertPRO MRD od firmy PANalytical. Tento přístroj je vybaven klasickou rentgenkou s Co zářením (40kv, 30 mA). K analýze difraktovaného záření byl použit lineární pozičně citlivý detektor X'Celerator vybavený Fe beta filtrem. Výběr geometrie a použití konkrétních optických komponent se lišil podle analyzované miniatury a podle velikosti analyzované oblasti. Byly použity tyto komponenty/nastavení:

Bragg-Brentanovo uspořádání:

- čarové ohnisko rentgenky
- fixní divergenční clony a jim odpovídající protirozptylové clony – 1/16, 1/8, 1/4, 1/2, 1
- masky 5 mm, 10 mm
- víceúčelový nástavec (MPSS-multipurpose sample stage) nebo vzorková platforma

Mikrodifrakční uspořádání:

- bodové ohnisko rentgenky
- monokapilára 135 mm, výstupní průměr 0,1mm
- monokapilára 165 mm, výstupní průměr 0,1mm
- protirozptylový nástavec na straně difraktovaného záření
- mikrodifrakční stolek s goniometrickou hlavičkou
- alternativně víceúčelový nástavec (MPSS)

K vyhodnocení naměřených difraktogramů byl použit program HighScorePlus (Malvern PANalytical, Nizozemí, verze 4.9.0) a současná databáze JCPDS PDF-4+(release 2020). V dalších doporučeních tedy vycházíme z geometrie přístroje XPERT PRO MRD (PANalytical).

2.3.2.2. Výběr vhodného uspořádání

Výběr vhodného uspořádání závisí na velikosti miniatury a na velikosti oblasti, kterou chceme analyzovat.

- pro drobnou miniaturu je vhodné použít mikrodifrakci
- pro malou oblast měření (např. drobný kvítek ve vlasech) je vhodná mikrodifrakce, za předpokladu, že miniatura nekoliduje s optickými komponenty při užití mikrodifrakce
- pro větší oblast měření (např. jednotné pozadí, plášť) je vhodné B-B uspořádání, které umožňuje provést rychlé měření s dobrou statistikou za kratší čas než v případě mikrodifrakce

2.3.2.3. Výběr vhodné monokapiláry

Při výběru vhodné monokapiláry je nutné zvážit velikosti miniatury a velikosti analyzované oblasti

- delší monokapilára měří menší oblast, na druhou stranu je ústí monokapiláry blíž od středu goniometru (v případě 165 mm monokapiláry je to pouhých 8 mm) a proto je vhodné pouze pro miniatury velmi malých rozměrů
- kratší monokapilára měří větší oblast, přičemž její vzdálenost od středu goniometru je větší (38 mm), což znamená, že je možné analyzovat miniaturu větších rozměrů

2.3.2.4. Výběr divergenční clony

Pokud je k dispozici programovatelná divergenční clona, která zajistí konstantní velikost ozářené plochy, použijeme ji. Pokud k dispozici není, lze použít divergenční clony o konstantní velikosti. Volba divergenční clony je dána rozměry analyzované plochy a počátečním úhlem 2theta, od kterého chceme měřit tj. úhlem, kde očekáváme první difrakční linie. Tabulka 2 ukazuje, jak délka ozářené (analyzované) plochy závisí na úhlu 2theta.

Obecně lze říci, že platí:

- čím je počáteční úhel nižší, tím menší divergenční clonu musíme použít
- čím menší oblast chceme analyzovat, tím menší divergenční clonu musíme použít

Tabulka č. 3 shrnuje doporučené počáteční úhly měření a příslušné divergenční clony podle toho, jaké fáze očekáváme ve vzorku. Abychom zajistili konstantní statistiku (poměr signál/šum) je nutné úměrně ke zmenšující se cloně prodloužit měřicí čas.

Tabulka 2: Závislost délky ozářené plochy (v mm) na velikosti divergenční clony a na úhlu 2theta

Úhel 2theta	**divergenční clona**			
°	1/16	1/8	1/4	1/2
1	30,1	61,0	128,0	320
2	15,0	30,1	61,0	128
3	10,0	20,0	40,3	82,3
4	7,5	15,0	30,1	61,0
5	6.0	12,0	24,1	48,5
10	3,0	3.6,0	12,0	24,1
15	2,0	4,0	8,0	16,1
20	1,5	3,0	6,0	12,1
30	1,0	2,0	4,1	8,1
40	0,77	1,53	3,1	6,1
50	0,62	1,24	2,5	5,0
60	0,52	1,05	2,1	4,2
70	0,46	0,91	1,8	3,7
80	0,41	0,81	1,6	3,3

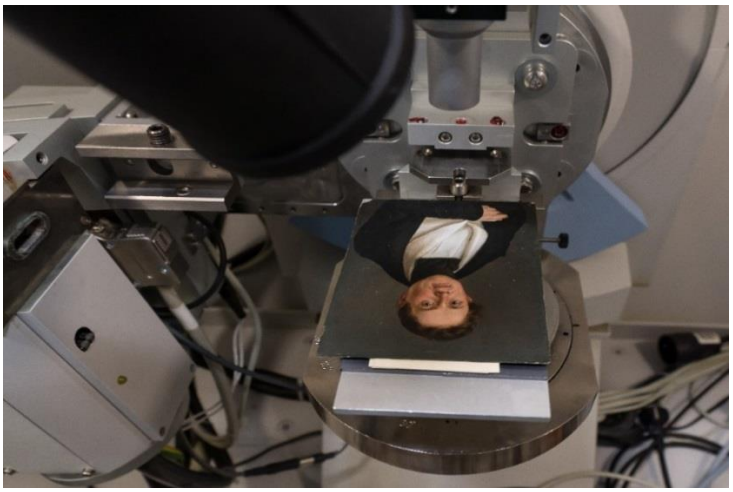
Tabulka 3 Doporučená počáteční nastavení

fáze ve vzorku	**počáteční úhel měření °/2theta**	**divergenční clona**
karboxyláty	1,5-2	1/16
hlinky	5	1/4
klasické minerální pigmenty	10	1/2

2.3.2.5. Srovnání miniatury do roviny difrakce

Ačkoliv může být nastavení miniatury do roviny difrakce, které prochází osou goniometru, v některých případech časově náročnou operací, je to nutná podmínka k získání kvalitních dat. Portrétní miniatury na slonovině mohou být deformované vlivem nestálé vlhkosti – k tomuto jevu dochází vlivem transportu a střídání prostředí s různou vlhkostí. Deformace se nejčastěji projevuje prohnutím, které se časem opět srovná, když se miniatura na nové podmínky adaptuje. Pokud k tomuto jevu dojde i přes veškerou snahu (transport k difraktometru je nutný), není samozřejmě možné díla jakkoliv násilně rovnat do roviny. Je-li třeba provést analýzu hned, je třeba nerovnou miniaturu umístit do přístroje tak, aby alespoň ta část, kterou se chystáme analyzovat, ležela v rovině difrakce.

Aby měřená oblast na miniatuře byla, co nejvíce vodorovná, je možné dorovnat miniaturu do roviny pomocí náklonu výškově nastavitelného stolku. Pokud rozsah náklonu stolku není dostačující nebo hrozí sklouznutí miniatury ze stolku, lze miniaturu na vhodném místě podložit např. bezdifrakční křemíkovou podložkou, několika nastříhanými tvrdými papíry apod. *(Obr. 14)* Pokud je naklonění příliš velké, je možné na stolek připevnit vhodné zábrany tak, aby nakloněné miniatura nemohla sklouznout *(Obr. 16)*, přičemž je třeba dbát na to, aby zábrany nestínily svazek rtg. paprsků.



Obr. 14: *Miniatura namalovaná na kovové podložce byla deformovaná jen mírně. Před měřením byla na jedné vypodložena několika tvrdými papíru tak, aby měřená oblast byla srovnána do vodorovna. (© Laboratoř ALMA)*

2.3.2.6. Temperování miniatur na slonovinové podložce

Slonovina je jako hydroskopický materiál značně citlivá na změnu relativní vlhkosti v okolním prostředí. Na změnu relativní vlhkosti reaguje změnou rozměrů a tím i změnou prohnutí. (Selucká a kol., 2018) Když ke změně prohnutí dojde během měření, může se stát, že analyzovaná oblast není v rovině difrakce a polohy naměřených difrakčních linií jsou zatíženy výškovou chybou, která ztěžuje identifikaci příslušných fází. V případě měření u velmi nízkých úhlů změna v řádu jednotek mikrometrů v poloze miniatury může vnést značnou chybu, nebo dokonce znemožnit měření, protože dojde k odstínění svazku rtg. paprsků.

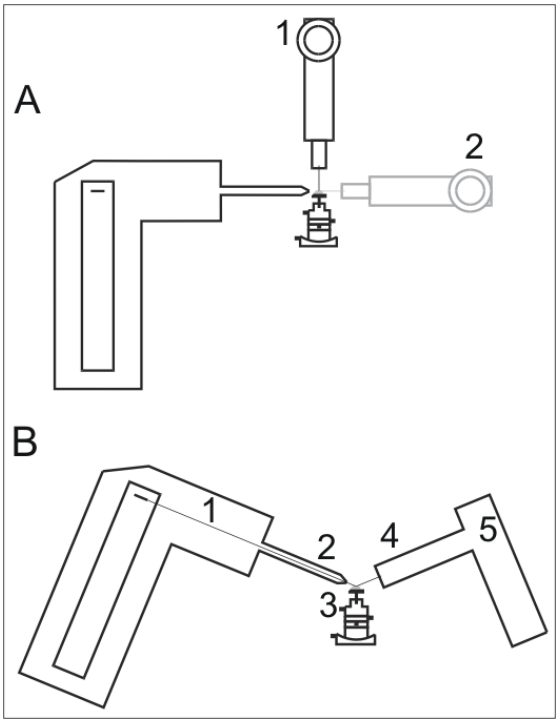
Z opakovaných pozorování bylo zjištěno, že relativní vlhkost v přístrojové skříni během měření je přibližně o 3-4% nižší než relativní vlhkost v místnosti a zároveň teplota je o 2-3°C vyšší. Pokud je to možné, doporučujeme proto miniatury umístit dovnitř přístrojové skříně již den před plánovaným dnem měření, aby došlo k přizpůsobení se miniatury vnitřnímu prostředí přístroje před samotným začátkem měření. Na rozdíl od jiných přístrojů (jako např. FT-IR, Raman, MA-XRF) je totiž celý difraktometr uzavřen v tzv. přístrojové skříni, která slouží jako ochrana před ionizujícím zářením. Tuto skříň není možné během měření otevřít, aniž by došlo k nežádoucímu přerušení měření. Vzhledem k tomu, že skříň je pevně uzavřená celou dobu měření a není možné ji odvětrávat, dochází v ní ke změnám teploty a relativní vlhkosti. Není nutné umisťovat miniaturu přímo na stolek, naopak je ideální, když leží v otevřené plastové krabici na bezpečném místě na dně skříně a přístroj celou dobu měří jiný vzorek. Tím dojde k dostatečnému přizpůsobení se miniatury klimatickým podmínkám a během měření by již nemělo docházet k dalším rozměrovým změnám.

2.3.2.7. Nastavení správné výšky a výběr analyzovaného bodu

Protože miniatury bývají často více či méně prohnuté, jsou nastavení miniatury do správné výšky a výběr analyzovaného bodu spolu úzce propojené. Nastavení miniatury do správné výšky by mělo být snadné v případě, pokud je používaný přístroj vybavený laserovým nastavením výšky (např. Bruker D8 Advance). V tomto případě postupujeme obvyklým postupem. U námi testovaného přístroje není laserové zaměřování k dispozici, proto bylo nastavení výšky řešeno jako v případě standardního mikrodifrakčního měření (popsáno např. v disertační práci Kočí E., 2009) Schematicky je nastavení výšky znázorněno na obrázku 15. Postup je následující:

1. položíme miniatury tak, aby byl analyzovaný bod zhruba v místě, kam bude dopadat svazek rtg. paprsků

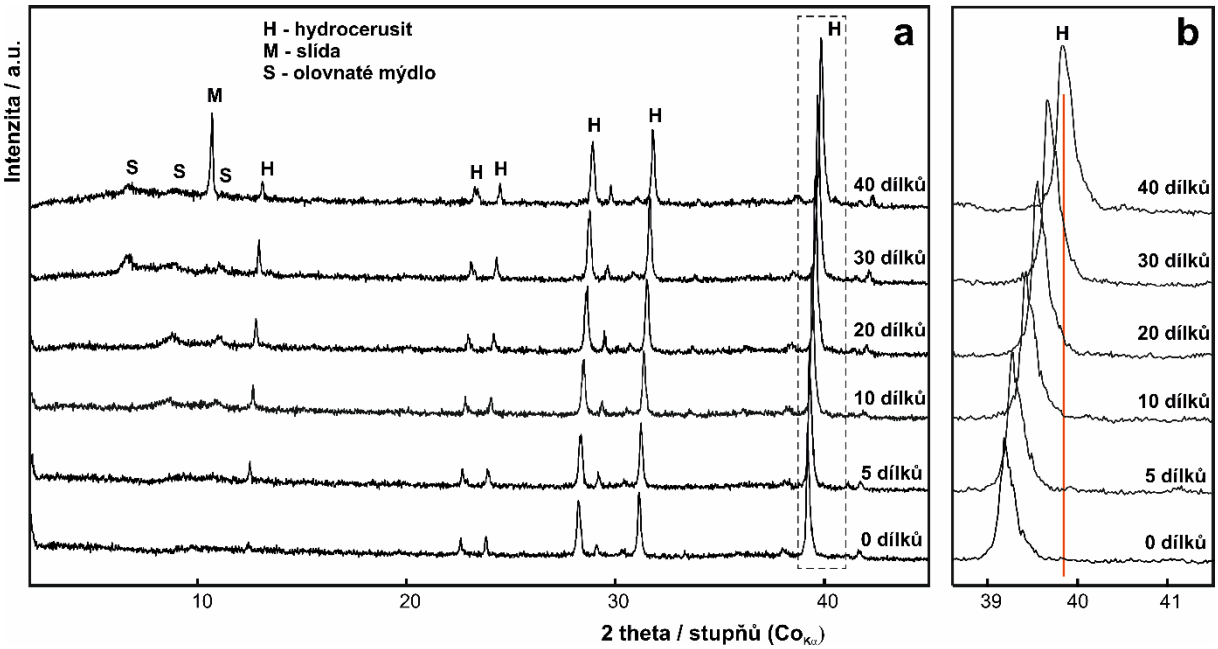
2. nasadíme optický mikroskop do polohy 0°/2theta, pomocí něj nastavíme miniaturu do správné výšky a vyrovnáme do roviny
3. vyjedeme mikroskopem do polohy 90°/2theta tj. kolmo k rovině difrakce, a vybereme analyzovaný bod
4. sjedeme do polohy 0°/2theta, ověříme ještě jednou mikroskopem správné nastavení výšky
5. pokud je to potřeba, body 2.- 4. opakujeme
6. pro kontrolu můžeme provést měření významné difrakční linie očekávané fáze



Obr. 15 *(A) Uspořádání s mikroskopem pro výběr analyzovaného budu na miniatuře (pozice 1), pro nastavení náklonu a vyrovnání miniatury do roviny difrakce (pozice 2). (B) Mikrodifrakční experiment: primární svazek rtg. záření (1), monokapilára (2), držák vzorku (3), protirozptylový nástavec (4), detektor (5).*

2.3.2.8. Metoda měření významné difrakční linie

V některých případech se stává, že miniatura je silně prohnutá podél jedné osy a zároveň je však prohnutá i v kolmém směru. Toto prohnutí nebývá tak výrazné, ale velmi ztěžuje nastavení miniatury do roviny difrakce. Při justaci miniatury do roviny difrakce pomocí mikroskopu vidíme pouze kraje miniatury a nikoliv její vnitřek, který leží vlivem prohnutí níže. V tomto případě je k justaci miniatury do roviny difrakce vhodné použít měření významné difrakční linie. Toto měření spočívá v tom, že na základě informací z jiných metod (XRF, FTIR) předpokládáme v analyzovaném bodě přítomnost určité krystalické fáze. Najdeme si tedy v databázi PDF-4 kartu této krystalické fáze a v ní vyhledáme nejintenzivnější difrakční linii. Potom provedeme krátké několikaminutové měření pro úhlový rozsah ± 1.5°/2theta kolem dané hodnoty. Např. pro minerál hydrocerusit, který je složkou olovnaté běloby, použijeme PDF kartu 00-013-0131. Nejintenzivnější difrakční linie hydrocerusitu leží podle léto karty na 39,877°/2theta pro Co záření. Budeme tedy měřit úhlový rozsah 38,5-41,5°/2theta. Podle polohy naměřené difrakční linie nastavíme miniaturu do správné výšky tak, aby poloha naměřené difrakční linie co nejlépe odpovídala tabulkové hodnotě. Tato měření a nastavování výšky tak dlouho, dokud je potřeba. Na obrázku 16 je vidět, jak se mění poloha a intenzita difrakčních linií v závislosti na nastavení výšky.



Obr. 16 *Změny polohy a intenzity difrakčních linií v závislosti na nastavení miniatury do roviny difrakce. Mezi jednotlivými analýzami byl výškový rozdíl 5-10 dílků na stupnici v objektivu optického mikroskopu - a) celé difraktogramy naměřené na testované miniatuře, b) detail nejintenzivnější difrakční linie hydrocerusitu (červená čára označuje tabulkovou hodnotu)*

2.3.2.9. Volba úhlového rozsahu měření, měřícího kroku a načítacího času

Při volbě měřícího programu (úhlový rozsah měření, měřicí krok, načítací čas) platí stejná pravidla jako u měření jiných vzorků, v některých případech je však nutno zohlednit specifika vycházející z podstaty miniatur jako uměleckých děl. Portrétní miniatury bývají většinou k analýze zapůjčeny na omezenou dobu. Musíme tedy počítat s tím, že je třeba analyzovat rychle, ale zase ne na úkor kvality dat. Analyzované body je tedy potřeba vybírat tak, aby analýza zodpověděla cíleně kladené otázky. Měřící program je dobré volit tak, abychom během jednoho dne zvládli změřit několik bodů na jedné miniatuře. Jedno měření by tedy mělo trvat cca 1-2 hodiny. Je třeba také počítat s tím, že samotná justace miniatury před měřením může trvat poměrně dlouho (10-30 minut) a je třeba ji opakovat před každou analýzou. Pokud chceme z nějakého místa získat lepší data např. pro kvantitativní analýzu, je lepší si dané měření nechat na noc a během pracovní části dne provést kratší měření.

Pro určení měřicího kroku platí, že na pološířku difrakční linie by mělo připadat přibližně deset měřicích bodů v případě, že z naměřených dat chceme určovat kvantitativní zastoupení jednotlivých fází pomocí Rietveldovy metody. Určení kvantitativního fázového složení ale ve většině případů není nutné, proto je možné měřicí krok zvětšit. V případě použitého difraktometru byl nejčastěji používaným krokem krok 0,0334°/2theta pro měření v B-B i mikrodifrakčním uspořádání (kde je přístrojové rozšíření přibližně 0,3°/2theta (ABC)). Pokud bychom chtěli určit kvantitativní zastoupení jednotlivých fází, bylo by vhodné volit krok 0,0167°/2theta.

Načítací čas byl v našem případě pro B-B uspořádání obvykle 100-200 s. Pro kvantitativní analýzu je potřeba načítací čas prodloužit tak, abychom získali lepší statistiku, tj. poměr signál/šum, který by měl být v rozsahu vyšších desítek tisíc pulzů. V případě mikrodifrakce, kdy je ozářený objem podstatně menší (i o řád a více) je kvůli statistice potřeba úměrně prodloužit načítací čas (2000-2200s/krok pro delší monokapiláru a 1500s/krok pro kratší monokapiláru). V případě dlouhých měření (4-12 hodin) dáváme přednost měření více stejných skenů s kratším načítacím časem před

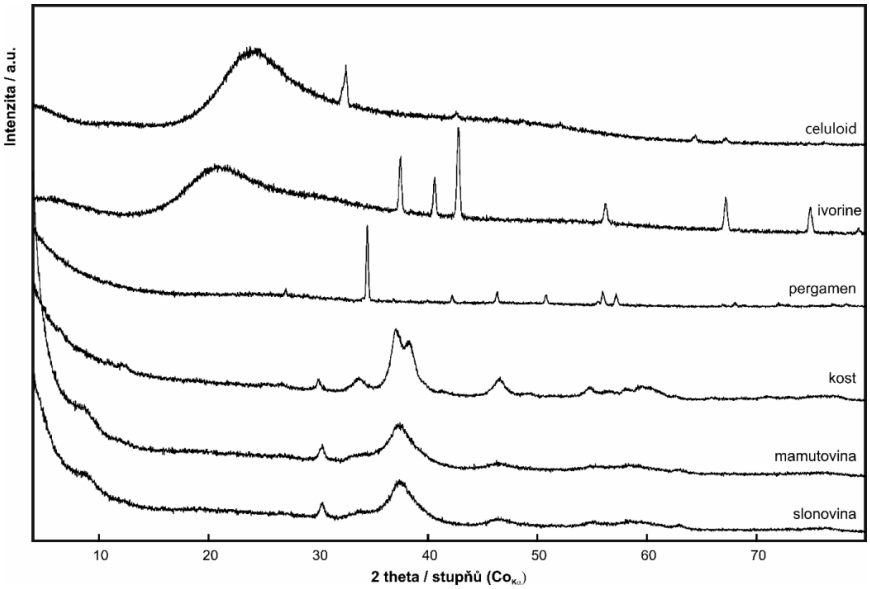
jedním dlouhým skenem s dlouhým načítacím časem. Vzájemným porovnáním jednotlivých skenů lze posoudit, zdali nedošlo k jakýmkoliv změnám vzorku (reakce na vlhkost, lehký posun vzorku na měřicím stolku apod.), popřípadě nenastal problém s měřicí aparaturou.

Úhlový rozsah se řídí očekávaným složením (počáteční úhel, viz. **Tabulka 3**) a tím, k čemu chceme naměřená data použít. Obvykle stačí měřit do 60-80°/2theta. Pokud chceme určovat mřížkové parametry základní buňky některých fází nebo velikost částic je vhodné měřit co nejvýše – do 120°/2theta.

2.3.2.10. Kvalitativní analýza

Určení toho, které krystalické fáze jsou přítomné v barevné vrstvě, je hlavním cílem analýzy práškovou difrakcí. Při kvalitativním vyhodnocování získaných dat postupujeme obvyklým postupem. Správné interpretaci mohou významně napomoci výsledky předchozích analýz – zejména znalost prvkového složení v analyzovaném místě (metoda XRF). Je také důležité si uvědomit, že v barevné vrstvě může být přítomno více krystalických fází v různých poměrech. Některé fáze navíc mohou být přednostně orientované. Naměřený difraktogram může proto obsahovat velké množství difrakčních linií (DL). Intenzity DL jednotlivých fází nebudou vždy odpovídat tabulkovým poměrům - např. přítomnost jílových minerálů většinou poznáme jen podle jedné difrakční linie v charakteristické úhlové oblasti.

S ohledem na tenkost barevných vrstev a pronikavost rtg. záření se může stát, že se do difrakčního záznamu promítne i složení podložky, na které je miniatura namalována. Je proto dobré mít naměřené standardy – samotné materiály, které se používaly jako podložky pro malbu portrétních miniatur *(Obr. 17)*.



Obr. 17 *Difraktogramy některých materiálů, které se používaly jako podložky pro malbu portrétních miniatur.*

2.3.2.11. Kvantitativní analýza

Možnost kvantitativní analýzy tj. určení vzájemného poměru jednotlivých fází ve směsi je velkou výhodou metody XRPD. V případě portrétním miniatur však narážíme na otázku smysluplnosti takové analýzy. Je třeba si uvědomit, že v případě miniatur bývají barevné vrstvy velmi tenké (řádově jednotky a nízké desítky mikrometrů). Protože penetrační hloubka rtg. záření je obvykle větší než tloušťka barevné vrstvy, nelze dodržet podmínku, že tloušťka analyzované vrstvy je v každém bodě měření větší než penetrační hloubka, tím pádem se analyzuje více vrstev. Hloubka penetrace navíc záleží na úhlu dopadu (vyšší úhel, vyšší hloubka). Dále proti kvantitativní analýze mluví to, že

v barevných vrstvách se často vyskytují krystalické fáze s velmi rozdílnými mikroabsorbčními parametry (např. kalcit x baryt, minium, cerusit). Nelze tedy kvantitativní analýzu doporučit jako standardní postup analýzy miniaturních maleb.

2.3.2.12. Doporučení obecného postupu - shrnutí

Měření miniaturních portrétů je novým metodickým postupem. Miniatury lze měřit v běžných laboratorních difraktometrech. Možnosti analýzy *in situ* jsou velmi omezené – dnes dostupné přenosné difraktometry pro danou aplikaci nevyhovují. Pro analýzu postačuje běžné Bragg-Brentanovo uspořádání, výhodou je uspořádání mikrodifrakční (lze měřit i menší plochy o průměru cca 150-200 µm v kratší ose ozařované oblasti. Rtg. záření je šetrné k výtvarným dílům, při měření je však třeba chránit obsluhující osoby dle zákona o jaderné bezpečnosti. Proto měření probíhají v uzavřené skříni. Zásadní význam má fixace miniatury v difraktometru a justace měřeného místa do roviny difrakce. Rozměry a deformace miniatury mohou limitovat počet míst, kde lze úspěšně měřit. Každý difraktometr tedy vyžaduje určité přizpůsobení provedené s dostatečným časovým předstihem před vlastním měřením (může se jednat o dílenskou výrobu podložky – nosiče pevně spojené s výškově nastavitelným stolkem atd.). Základní aplikační oblastí XRPD je speciální analýza pigmentů barevné vrstvy, jejich strukturních typů, provenience a degradačních projevů. Analýza XRPD časově následuje po screeningových metodách (XRF, FT-IR), protože stejně jako v případě RS je třeba formulovat cílené dotazy na základě znalosti prvkového složení pigmentů a základní identifikace pojiv. Difrakční analýza by měla zahrnout tyto kroky:

1. Příprava difraktometru, která může být spojena i s jeho úpravou, opatření vhodnými podložními deskami pro miniatury apod. (viz. kapitola 2.3.1.3.) - ideální je kombinace Bragg-Brentanova a mikrodifrakčního uspořádání; s mikrodifrakčním uspořádáním je spojen i vestavěný optický mikroskop, který je zároveň nutný pro nastavení správné výšky
2. Temperování miniatur na slonovině v prostředí přístrojové skříně (adaptace na vlhkost a teplotu uvnitř přístroje) – alespoň 24 hodin před vlastním měřením (viz. kapitola 2.3.2.6.)
3. Pro každou miniaturu individuálně volba měřicího uspořádání (Bragg-Brentano nebo mikrodifrakce, viz. kapitola 2.3.2.2.
4. Pro mikrodifrakční uspořádání – výběr vhodné monokapiláry (viz kapitola 2.3.2.3.) – limitováno tím, co je k dispozici, může být i polykapilární optika
5. Výběr divergenční clony (viz kapitola 2.3.2.4.)
6. Srovnání miniatury do roviny difrakce (kapitola 2.3.2.5.), nastavení správné výšky a výběr analyzovaného bodu (kapitola 2.3.2.7.)
7. Kontrola správné výšky pomocí měření významné difrakční linie (kapitola 2.3.2.8.)
8. Volba úhlového rozsahu měření, měřícího kroku a načítacího času (kapitola 2.3.2.9.) – tímto krokem je zároveň stanovena délka celého měření (řádově jde o hodiny)
9. Zahájení vlastního měření při splnění všech bezpečnostních zásad
10. Průběžná kontrola měření – difraktogram se načítá průběžně při pohybu goniometru od nízkých úhlů k vyšším) a měření je možné kdykoliv přerušit, pokud se zdá být evidentní, že ani v očekávaných polohách nejsou patrné žádné difrakce, a tedy – bod není dobře zaměřen nebo nejsou v daném místě difraktující fáze, případně je přítomna silnější vrstva, která analýze brání (např. silnější vrstva laku, který poskytuje jen signál odpovídající amorfním látkám, tedy zvýšené pozadí); měření je pak třeba opakovat v jiném bodě

11. Uložení změřeného difraktogramu a jeho vyhodnocení s využitím příslušného softwaru a vyhodnocovacího softwaru, a to většinou jen kvalitativní (kapitola 2.3.2.10.), výjimečně i kvantitativní (kapitola 2.3.2.11.)

Interpretace dat ve smyslu identifikace pigmentů dle přítomných minerálů a jejich struktur, včetně popisu degradací apod. vyžaduje znalost historických výtvarných materiálů a jejich používání a není součástí této metodiky.

2.3.3. Ukázky výsledků a přínosy XRPD pro analýzu miniatur

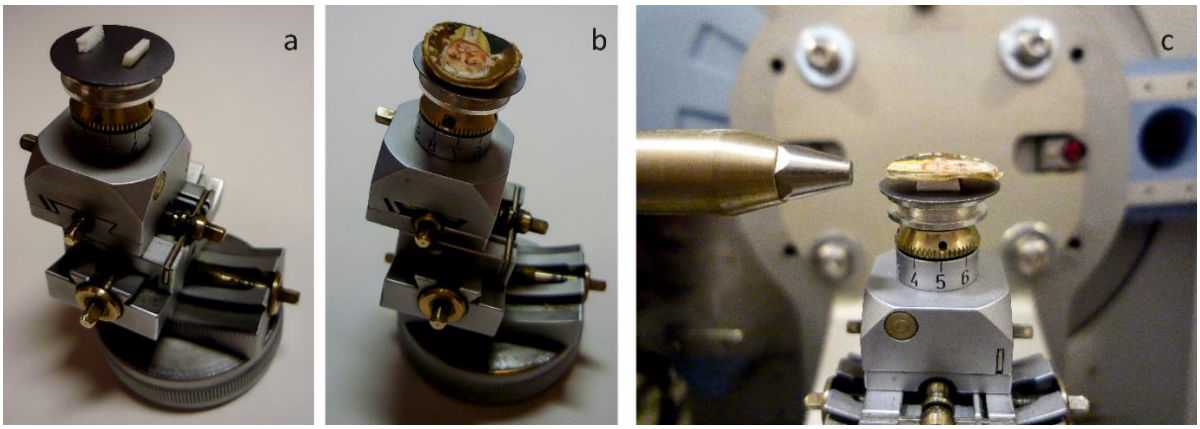
2.3.3.1. Analýza hlinek v mikrodifrakčním uspořádání (mikro-XRPD)

Mikrodifrakční uspořádání, jak už bylo zmíněno, je nutné pro analýzu drobnějších detailů, a také velmi malých miniatur. Nejmenší analyzovanou miniaturou byl portrét určený pro vložení do prstenu, zmíněný již v kapitole 2.2.1.4. a zobrazený na obrázku 3. Metodou MA-XRF byla dobře zmapována plošná distribuce Pb pigmentů *(Obr. 3)*. V hnědém pozadí bylo zjištěno Fe, což indikuje přítomnost hlinkových pigmentů. RS prokázala minium a rumělku v inkarnátu, žlutý pigment v límci by mohl být chromovou žlutí – určení je však sporné kvůli nízké koncentraci. RS nebyla při nízkých výkonech laseru úspěšná v tmavých odstínech, tedy ani v hnědém pozadí. Navíc se nehodí k identifikaci barevných jílových pigmentů. (Košařová a kol., 2013) Jedinou metodou poskytující informaci o složení hnědého pozadí tak byla nakonec mikro-XRPD. Měření proběhlo s následujícími parametry:

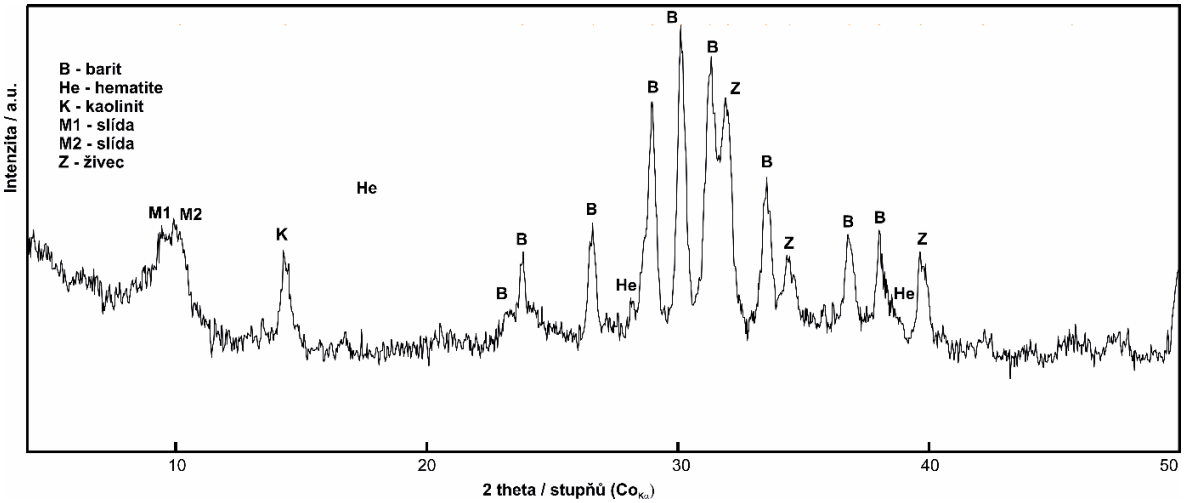
uspořádání: mikrodifrakce - dlouhá monokapilára
záření: Co, 40 kV, 30 mA
úhlový rozsah: 4-80°/2theta
měřicí krok: 0,0334°/2theta
načítací čas: 2200 s
celková doba měření: 11 hod a 20 minut

Vzhledem malé velikosti miniatury a velikosti analyzovaných bodů bylo zvoleno mikrodifrakční uspořádání s delší monokapilárou (165 mm). Pro adjustaci vzorku byla použita goniometrická Huberova hlavička s nasazeným hliníkovým pinem opatřeným bezdifrakční křemíkovou destičkou (průměr 12.5 mm). Aby tato drobná, lehce prohnutá miniatura držela dobře na místě, byly na křemíkovou podložku nalepeny dva hranolky pěnové hmoty, které vytvořily lůžko pro zakřivenou miniaturu. Samotná miniatury nebyla nijak přilepena, pouze byla opatrně položena na „lůžko“. *(Obr. 18)* S takto adjustovanou miniaturou se pracovalo standardním postupem pro mikrodifrakci.

Na miniatuře byly změřeny celkem tři body. V místě hnědého pozadí mikro-XRPD odhalila přítomnost barytové běloby ($BaSO_4$) ve směsi s železitými hlinkami, obsahujícími hematit, živec, dva druhy slíd a kaolinit. *(Obr. 19)* Za speciální zmínku stojí zejména zmíněné dva druhy slíd, v grafu označené jako M1 a M2. Zatímco struktura M2 odpovídá nejspíše illitu (nejběžnější jílová slída), struktura M1 je z největší pravděpodobností smíšenou jílovou strukturou – směsným krystalem illitu a například smektitu, v tomto případě s vysokým podílem illitu. Tyto směsné krystaly se v jílech vyskytují poměrně často, specifická je ale vždy poloha difrakčních linií, která odráží poměr jednotlivých složek a pravidelnost jejich uspořádání ve směsném krystalu. Jedná se o tzv. fingerprint, který může typický pro určité regionální typy hlinek. (Hradil a kol., 2015) Pokud by byla XRPD analýza hlinek na miniaturních portrétech prováděna systematicky na velkém souboru děl, mohla by být díla kategorizována regionálně dle složení hlinek. To však vyžaduje širší komparativní výzkum a aplikaci tohoto speciálního metodického postupu.



Obr. 18 *Měření miniatury Poprsí starého muže (14 x 12 mm), akvarel na slonovině, NPÚ České Budějovice a) goniometrická Huberova hlavička s nasazeným hliníkovým pinem opatřeným bezdifrakční křemíkovou destičkou a „lůžko“ vytvořené dvěma hranolky pěnové samolepící hmoty, b) miniatura vložená na připravené „lůžko“, c) detail monokapiláry a miniatury v přístroji*



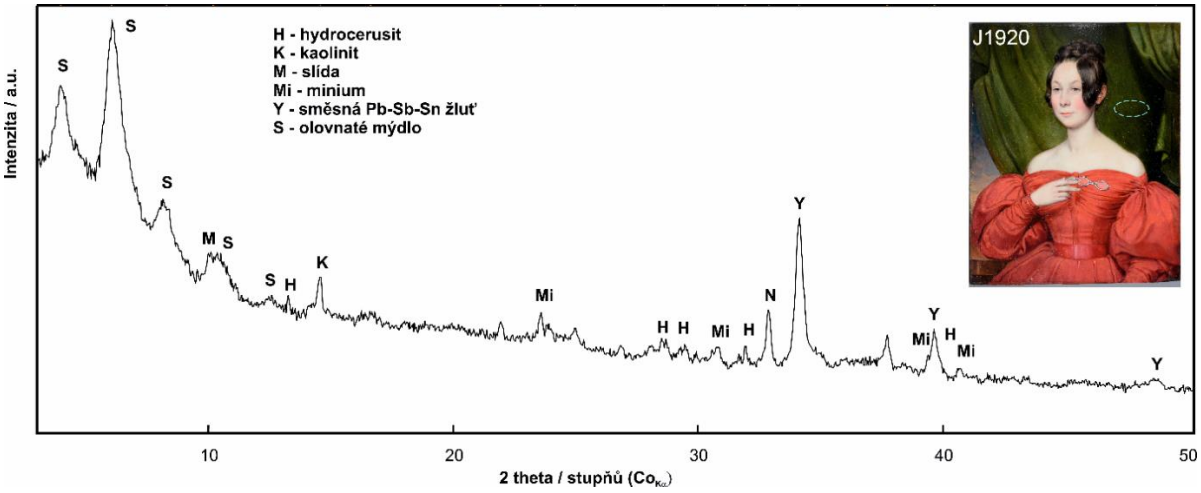
Obr. 19 *Difraktogram naměřený v hnědém pozadí – identifikován byl baryt (b), dva slídové minerály (M1, M2), živec (Z), kaolinit (K) a hematit (He)*

2.3.3.2. Určení pojiva na základě degradačních produktů a identifikace směsné Pb-Sb-Sn žluti

Miniaturní portrét paní Krilek z roku 1830, od Ferdinanda Georga Waldüllera, 12.5 x 10.0 cm (Goldmannova sbírka, Oblastní muzeum v Chomutově) je zajímavým případem miniatury, která, ač malovaná na slonovině, nevyužívá vhodných tónů slonoviny pro znázornění inkarnátu. Místo obvyklé malby akvarelem nebo kvaší, vychází v tomto případě technika malby z klasické olejomalby, a to včetně použití ochranné vrstvy pryskyřičného laku. Tento lak zabraňuje provést neinvazívní analýzu pojiv barevné vrstvy metodou FT-IR – nebylo tak možné touto metodou potvrdit přítomnost oleje a ani stupeň jeho degradace, tedy možnou přítomnost karboxylátů – kovových mýdel (i když to principiálně pomocí této metody lze, viz příklady na obrázcích 6 a 7). Zjistili jsme, že pokud nelze odstranit svrchní lak (miniatura není restaurována), může být XRPD použita jako alternativní metoda k nepřímé identifikaci olejového pojiva. Využije se přitom toho, že rtg. záření je pronikavější (tenká laková vrstva analýze nemusí vadit) a karboxyláty (produkty interakce olejového pojiva s některými, např. Pb pigmenty) jsou ve většině případů krystalické, a tedy měřitelné pomocí XRPD. Měření proběhlo s následujícími parametry:

uspořádání: Bragg-Brentanovo
záření: Co, 40 kV, 30 mA
úhlový rozsah: 3-80°/2theta
clony: divergenční 1/4, protirozptylová 1/2, maska 5 mm, Sollerovy clony 0.04 rad,
měřicí krok: 0,0334°/2theta
načítací čas: 200 s
celková doba měření: 1 hod a 2 minuty

Změřeno bylo více bodů, zde je ukázáno měření v Bragg-Brentanově uspořádání v oblasti žlutozelených závěsů v pozadí *(Obr. 20)*. Jak je vidět na obrázku, krystalická olovnatá mýdla prokazující jednoznačně přítomnost olejového pojiva jsou dobře identifikovatelná v oblasti nižších úhlů. Další výsledky se týkají použitých pigmentů – vedle olovnaté běloby (hydrocerussit), hlinek (kaolinit, slída) a minia byla potvrzena přítomnost Neapolské žlutě dopované ve své struktuře při výrobě cínem (jedná se o tzv. směsnou Pb-Sb-Sn žluť). Důvodů, proč tato žluť nebyla indikována jinými metodami, je více. RS spektra byla postižena vysokou mírou fluorescence pravděpodobně v souvislosti s přítomností svrchního laku. XRF analýza neprokázala při screeningu Sb ani Sn díky nízkým koncentracím pigmentu a nízké citlivosti detektoru použitého přístroje (M6 Jetstream, Bruker) ke K-liniím prvků s atomových číslem vyšším než 47 (Alfeld a kol., 2013). Teprve cíleným bodovým měřením byla potvrzena přítomnost Sb (cca 1-2%), přítomnost Sn se neprokázala.



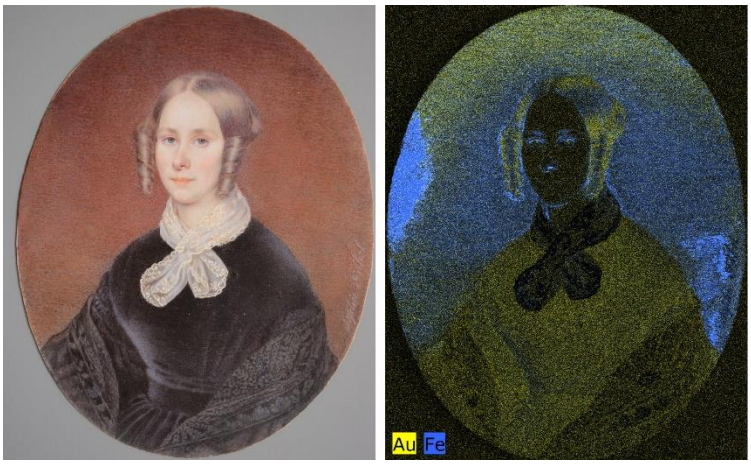
Obr. 20 *Difraktogram naměřený ve žlutozelených závěsech v pozadí miniatury (elipsa označuje oblast měření). Metoda XRPD identifikovala olovnatou bělobu (H) a směsnou Pb-Sb-Sn žluť (Y) jako původní pigmenty, slídu (M) a kaolinit (K) pocházející z hlinek a olovnatá mýdla (S) jako produkt saponifikace (zmýdelnatění) barevných vrstev dokládající použití oleje jako pojiva*

K rozhodnutí, zda jde o čistou Pb-Sb (Neapolskou žluť) nebo směsnou (Pb-Sb-Sn) se XRPD výborně hodí – tyto pigmenty jsou strukturně odlišné a liší se tedy polohami difrakčních linií. Navíc jsou dobře krystalické a lze je tak rozpoznat i při nízkých koncentracích. Nález směsné Pb-Sb-Sn žlutě je významný i proto, že potvrzuje příslušnost miniatury k vídeňské škole. Právě pro ni bylo totiž používání tohoto specifického pigmentu v 19. století typické, a to i na olejomalbách klasických formátů. (Hradilová a Mislerová, 2010)

2.3.3.3. Určení velikosti částic neobvyklého pigmentu

Na miniaturním portrétu neznámé dámy z roku 1850 od Sophie-Antoinette Filhol (Oblastní muzeum v Chomutově) bylo v hnědočerveném pozadí metodou MA-XRF zjištěna přítomnost zlata.

Mapa jeho plošné distribuce přitom ukazuje, že se nachází v malé koncentraci v celé ploše, dokonce i v šatech portrétované postavy. Mohlo by se sice jednat o fólii plátkového zlata, gradient jeho koncentrace v pozadí to ale spíše vylučuje – koncentrace Au se zvyšuje směrem k tmavší purpurové, ve světlejším odstínu (červenějším) převažuje železo. *(Obr. 21)*



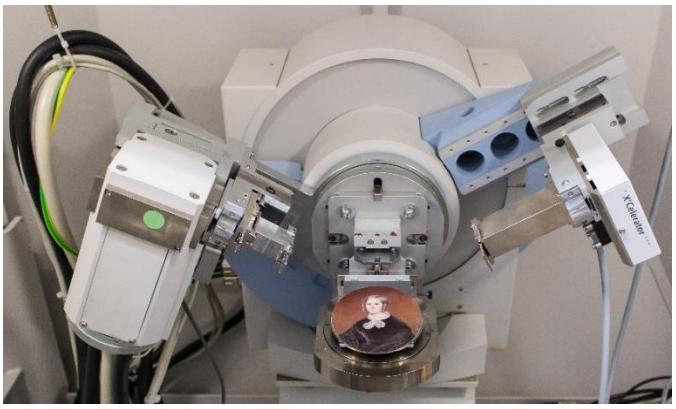
Obr. 21 *Plošná distribuce zlata a železa v portrétu neznámé dámy z roku 1850 na snímku vlevo, prvkové mapy získané metodou MA-XRF vpravo; převzato z Širillová a kol., 2020) (© Laboratoř ALMA)*

Díky gradientu koncentrace Au v pozadí vzniklo podezření na použití nezvyklého pigmentu tzv. Cassiova purpuru. Cassiův purpur je pigment na bázi koloidních částic zlata, který se dodnes používá především barvení skla a smaltů. Odstín tohoto pigmentu závisí na způsobu přípravy a může se měnit v rozsahu od růžové až po vínově červenou (Hunt, 1976). Metoda XRPD byla následně použita k prokázání této hypotézy a k bližšímu popisu pigmentu. Měření proběhlo za následujících podmínek:

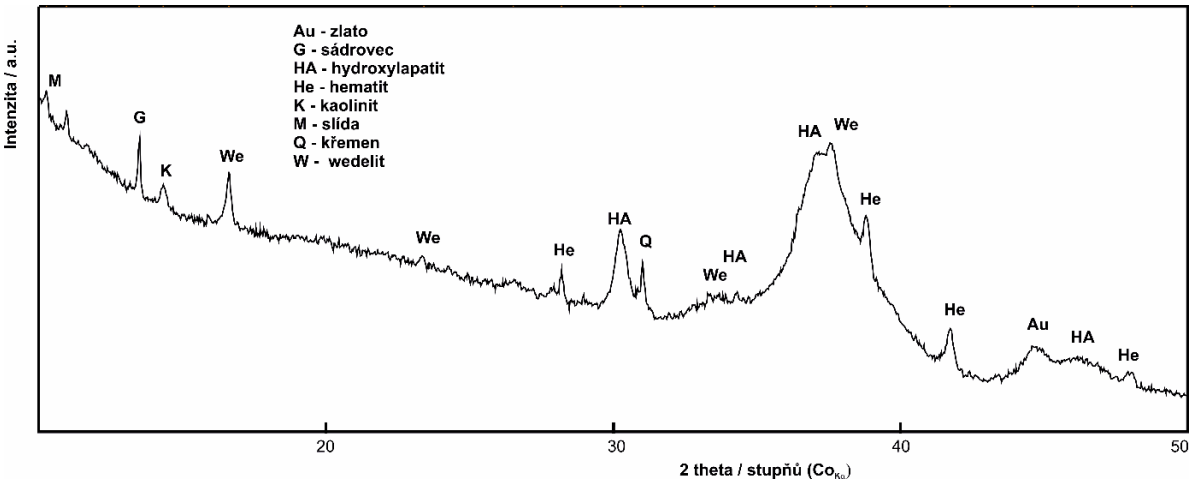
uspořádání: Bragg-Brentanovo
záření: Co, 40 kV, 30 mA
úhlový rozsah: 10-100°/2theta
clony: divergenční 1/2, protirozptylová 1, maska 10 mm, Sollerovy clony 0.04 rad,
měřicí krok: 0,0334°/2theta
načítací čas: 300 s
celková doba měření: 1 hod a 50 minut

V Bragg-Brentanově uspořádání *(Obr. 22)* byla analyzována oblast pozadí nad hlavou portrétované ženy. Měření prokázalo přítomnost zlata jako jedné z barvících fází. Druhou barvící složkou je hematit přítomný v hlinkovém pigmentu spolu se slídou, kaolinitem a křemenem. Intenzivní a značně rozšířené difrakční linie u 30, 37 a 47 °/2theta jsou znakem přítomnosti hydroxylapatitu, který je hlavní anorganickou složkou slonovinové podložky, na níž je miniatura namalovaná. Weddellit (dihydrát šťavelanu vápenatého) a sádrovec jsou degradační produkty. *(Obr. 23)*

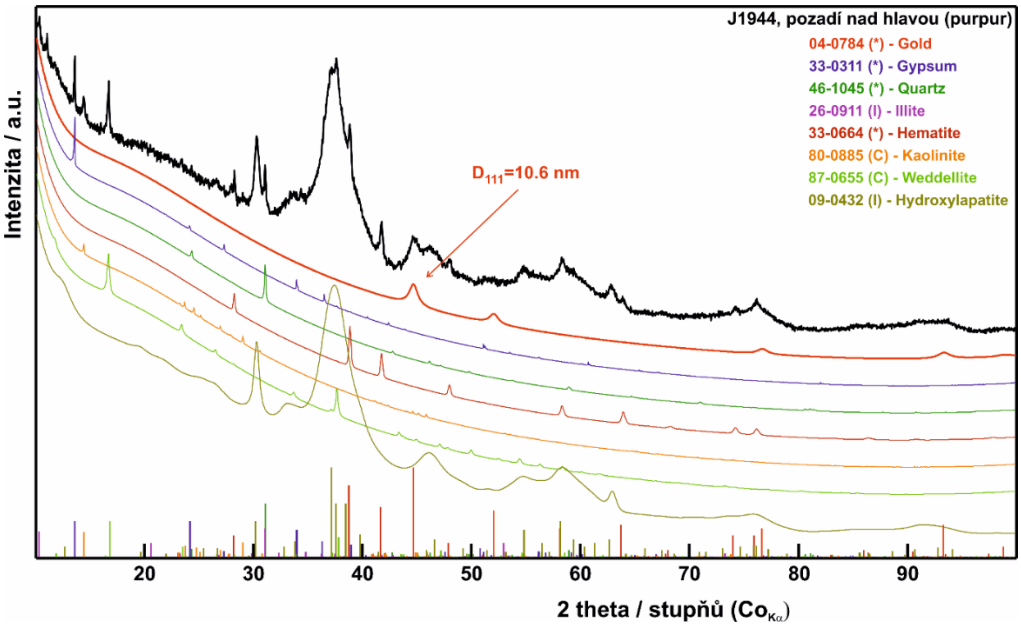
Ze širokého tvaru difrakčních linií zlata lze již na první pohled usuzovat, že velikost zlatých částeček je velmi malá, v řádu nanometrů. Výhodou XRPD proti jiným metodám je možnost určit z tohoto tvaru i přibližnou velikost těchto částic. Naměřená data byla dostatečně kvalitní, aby bylo možné provést tzv. Rietveldovu analýzu difraktogramu *(Obr. 24)* a stanovit, že velikost částic zlata je přibližně 10,6 nm. Tím je podán přímý důkaz použití Cassiova purpuru. Je známo, že velikost nanočástic zlata ovlivňuje výsledný odstín pigmentu (Širillová a kol., 2020). Metodou XRPD bude tedy možné tyto souvislosti sledovat na reálných miniaturách zcela neinvazívně.



Obr. 22 *Umístění portrétu neznámé dámy z roku 1850 od Sophie-Antoinette Filhol (Oblastní muzeum v Chomutově) do difraktometru v Bragg-Brentanově uspořádání (© Laboratoř ALMA)*



Obr. 23 *Difraktogram naměřený ve hnědém pozadí miniatury - nanočástice zlata (Au) a hematit (He) jsou barvící složky, slída (M), křemen (Q) a kaolinit (K) pocházejí stejně jako hematit z hlinek; wedelit (W) a sádrovec (G) jsou degradační produkty; hydroxylapatit (HA) pochází ze slonovinové podložky*



Obr. 24 *Rietveldova analýza dat naměřených ve hnědém pozadí miniatury - velikost částic zlata tvořících Cassiův purpur byla spočítána na 10,6 nm.*

3. SROVNÁNÍ NOVOSTI POSTUPŮ

Sbírky miniaturních maleb v České republice nebyly dosud systematicky studovány exaktními přírodovědeckými metodami. Drobná dílka byla vždy odlišná svou technologií od oficiálního malířského proudu a velká část badatelů se proto v této problematice vůbec neorientovala. Dalším z důvodů byl nedostatek metodických nástrojů pro tuto specifickou oblast malířství - veškerý dosavadní výzkum miniatur byl tak pouze uměnovědní. Veškeré znalosti technologické vycházejí dodnes pouze ze studia starých technologických příruček a jen z velmi nepatrného množství odebraného materiálu. V minulosti byl totiž materiálový výzkum spojen výhradně s restaurováním a realizován laboratorními metodami na odebraných vzorcích. Právě omezená možnost odběru vzorků je ale u miniaturních maleb limitujícím faktorem. Detailní a kompaktní malba často vylučuje odběr vzorků bez rizika viditelného poškození. Výzkum se tak až v poslední době zaměřil na hledání vhodných neinvazívních postupů analýzy těchto děl, které by mohly doplnit klasické zobrazovací metody restaurátorského průzkumu a některé vylepšené praktické postupy, např. prosvětlování barevné vrstvy a slonovinové destičky studeným světelným zdrojem. Tato metodika je tak prvním uceleným analytickým postupem pro tuto specifickou oblast malířství. Je opřena o vlastní znalost, důkladné testování, a zavádí i postupy zcela nové. Navazuje na některé vlastní publikované práce, a reflektuje i další literaturu, která je však dosud v tomto oboru vzácná.

Neinvazívní analytická technika přitom zažívá v posledních desetiletích nebývalý rozvoj, jsou vyvíjeny a neustále konstrukčně vylepšovány nejrůznější mobilní a přenosné přístroje, vznikají hybridní zařízení, která umožňují sběr více analytických informací najednou, nebo skenery, s nimiž lze společně získávat informaci o materiálovém složení a vnitřní struktuře díla. Tyto techniky jsou hojně uplatňovány v oblasti kulturního dědictví i analýze výtvarných děl – asi nejrozšířenější je dnes neinvazívní rtg. fluorescenční analýza (XRF, Hradilová a Hradil, 2015). Tento pokročilý vědecký výzkum se miniaturní malby dotkl zatím jen okrajově. Miniatury na papíře byly, podobně jako knižní iluminace, přednostně analyzovány UV-Vis spektrofotometrií (FORS) v kombinaci s XRF a Ramanovou spektroskopií - RS (Aceto a kol., 2012, Aceto a Cala, 2017). K analýze miniaturních portrétů na kovové podložce byla vedle Ramanovy spektroskopie použita i klasická laboratorní analýza v elektronovém mikroskopu (SEM-EDS, Veiga a kol., 2014 a 2015) – tím byla demonstrována možnost využít i laboratorní přístroje, protože malé rozměry děl umožňují jejich umístění do měřicích komor. Malá pozornost byla ale věnována nejběžnějšímu typu podložky – slonovinové destičce, která se vlivem změny vlhkosti deformuje a měření v mnoha laboratorních přístrojích je proto vyloučeno, např. kvůli vakuu.

Pro malby na slonovině byla dosud nejčastěji používána Ramanova spektroskopie (např. Burgio a kol., 2012), testováno i měření přes ochranné sklo (Mancini a kol., 2012). Infračervená spektrometrie (FT-IR) byla používána jen výjimečně (Veiga a kol., 2015). Dále platí, že s výjimkou přenosné XRF byla upřednostňována měření laboratorními přístroji a mikroskopy (tedy analýza *ex situ*); přenosné spektroskopické přístroje nebyly testovány vůbec. Přitom právě přenosná zařízení jsou snáze využitelná přímo v muzeích, galeriích nebo zámeckých sbírkách. Analýzu *in situ* (v místě uložení děl) jsme proto v této metodice akcentovali. Dále jsme se zaměřili na fakt, že dosud nebyla větší pozornost věnována metodám na bázi rtg. záření, které je k těmto choulostivým dílkům šetrnější než lasery (v případě RS) nebo elektrony (v konvenčních SEM-EDS). Vedle XRF jsme tak otestovali a zavedli i metodu přímé fázové analýzy – práškovou rtg. difrakci (XRPD) – první výsledky byly již publikovány (Hradilová a kol., 2020, Garrappa a kol., 2020)

S ohledem na dosavadní znalosti a s cílem předložit ucelenou a v praxi použitelnou metodiku materiálové analýzy miniatur jsme předkládanou metodiku rozdělili na dvě části – spektroskopickou a difrakční. Spektroskopická část zahrnuje metody XRF, FT-IR a RS, difrakční část pak XRPD. Analýza XRF je dnes v praxi nejvíce rozšířená a analýza miniaturních portrétů se řídí podobnými pravidly jako analýzy jiných malířských děl. Proto je tato kapitola pojednána krátce a s odkazem na předcházející metodiky. Akcentuje pouze některá specifika týkající miniatur. FT-IR analýza se rovněž řídí obecnými pravidly pro malířská díla, pro oblast miniaturního malířství však dosud nebyly otestovány přenosné přístroje. Proto je součástí této kapitoly i vlastní testování přenosného FT-IR spektrometru pro tuto aplikaci, což je velmi důležité z hlediska praxe. Je doporučeno, aby přenosné XRF a FT-IR analyzátory byly používány jako rychlé a jednoduché metody prvního screeningu, který lze snadno provádět *in situ*. Navazující kapitola týkající se RS je koncipována podobně – protože v dosud publikovaných pracích jsou analýzy prováděny jen na obtížně přenosných Ramanových mikroskopech, zaměřuje se na výběr a otestování vhodného přenosného zařízení, které lze použít i bez nutnosti transportu miniaturních děl.

Část difrakční je pojednána šířeji, protože představuje zcela nový metodický postup analýzy miniaturních portrétů, který dosud nebyl popsán ani aplikován. Vychází z obecných principů metody XRPD a dlouholetých zkušeností laboratoře ALMA s touto metodou v oboru výzkumu kulturního dědictví. Provází čtenáře jednotlivými kroky od výběru přístroje, přes jeho úpravu, nastavení parametrů až k vlastní analýze miniatur. Ve vybraných ukázkách pak prezentuje přínosy tohoto nového postupu s pohledu provenienční analýzy miniatur, studia degradací apod.

4. UPLATNĚNÍ METODIKY A EKONOMICKÉ DOPADY

Metodika je přirozeně určena všem laboratořím a institucím, které provádějí instrumentální analýzu výtvarných děl. Očekává se ale zároveň významný přínos metodiky přímo pro sbírkové fondy vlastnící miniaturní portréty (často jde o regionální muzea, zámecké sbírky apod.). I když tyto instituce dosud většinou nevlastní analytické přístroje a zázemí, mohou s pomocí této metodiky v komunikaci se specializovanými pracovišti analýzu efektivně zadat a vyhodnotit. Důraz na analýzu *in situ* jim navíc umožní první informace získávat levně a rychle. Na druhou stranu, při podrobnějším průzkumu se zapojením všech zde popsaných metod a dále i metod zobrazovacích, lze dospět zcela neinvazívně k výsledků umožňujícím díla datovat nebo provenienčně zařadit. Vzhledem k faktu, že sbírkové fondy miniatur v ČR nejsou dosud systematicky prozkoumány, má tento metodický nástroj potenciál takto zhodnotit celou řadu děl v depozitářích a zvýšit atraktivitu sbírek. To se pak může stát dalším s impulsů ekonomického rozvoje dotčených regionů.

5. SEZNAM SOUVISEJÍCÍ LITERATURY

Aceto M., Agostino A., Fenoglio G., Gulmini M., Bianco V., Pellizzi E.: Non invasive analysis of miniature paintings: Proposal for an analytical protocol, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 91 (2012) 352–359.

Aceto M., Calà E.: Analytical evidences of the use of iron-gall ink as a pigment on miniature paintings, Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 187 (2017) 1–8.

Alfeld M., Pedroso J.V., Van Eikema Hommes M., Van der Snickt G., Tauber G., Blaas J., Haschke M., Erler K., Dik J., Janssens K.: A mobile instrument for in situ scanning macro-XRF investigation of historical paintings. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 28 (2013), 760–767

Burgio L., Cesaratto A., Derbyshire A.: Comparison of English portrait miniatures using Raman microscopy and other techniques, *Journal of Raman Spectroscopy* 43 (2012), 1713–1721

Eastaugh E., Walsh V., Chaplin T., Siddal R. (2004): The Pigment Compendium – A Dictionary of Historical Pigments, Elsevier 2004, 499 stran, ISBN 0-7506-57499

Fermo P., A. Mearini, R. Bonomi, E. Arrighetti, V.Comite: An integrated analytical approach for the characterization of repainted wooden statues dated to the fifteenth century. Microchemical Journal 157 (2020), 105072

Hocquet F.P., Calvo del Castillo H., Cervera Xicotencatl A.,Bourgeois C., Oger C., Marchal A., Clar M., Rakkaa S., Micha E., Strivay D.: Elemental 2D imaging of paintings with a mobile EDXRF system. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 399 (2011), 3109–3116

Hradil D., Hradilová J., Bezdička P., Švarcová S.: Differentiation between anonymous paintings of the 17th and the early 18th century by composition of clay-based grounds. *Applied Clay Science* 118 (2015), 8-20

Hradil D., Bezdička P., Hradilová J., Vašutová V.: Microanalysis of clay-based pigments in paintings by XRD techniques. *Microchemical Journal* 125 (2016)

Hradilová J., Mislerová H.: Technika malby portrétů 19. století od Friedricha von Amerlinga. In.: Hradil D., Hradilová J. (Eds.): Acta Artis Academica 2010 – Sborník 3. mezioborové konference ALMA konané v Praze, 24.-25. listopadu 2010, 137-164. ISBN: 978-80-87108-14-7.

Hunt L.B.: The true story of Purple of Cassius. *Gold Bulletin* 9 (1976), 134–139

Kočí E., Fázová mikroanalýza v barevné vrstvě a studium korozních dějů na uměleckých předmětech, Dizertační práce, VŠCHT Praha 2009.

Košařová V., Hradil D., Němec I., Bezdička P., Kanický V.: Microanalysis of clay-based pigments in painted artworks by the means of Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy* 44 (2013) 1570-1577.

Košařová V., Hradil D., Hradilová J., Čermáková Z., Němec I., Schreiner M.: The efficiency of micro-Raman spectroscopy in the analysis of complicated mixtures in modern paints: Munch's and Kupka's paintings under study. *Spectrochimica Acta – Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 156 (2016), 36-46.

Lauwers D., Cattersel V., Vandamme L., Van Eester A., De Langhe K., Moens L., Vandenabeele P.: Pigment identification of an illuminated mediaeval manuscript De Civitate Dei by means of a portable Raman equipment. *Journal of Raman Spectroscopy* 45 (2014), 1266-1271

Mancini D., Tournie A., Caggiania M.-C., Colomban P.: Testing of Raman spectroscopy as a non-invasive tool for the investigation, of glass-protected miniature portraits, *Journal of Raman Spectroscopy* 43 (2012), 294–302

Pięta E., Olszewska-Świetlik J., Paluszkiewicz C., Zając A., Kwiatek W.M.: Application of ATR-FTIR mapping to identification and distribution of pigments, binders and degradation products in a 17th century painting. *Vibrational Spectrometry* 103 (2019), 102928

Saviello D., Toniolo L., Goidanich S., Casadio F.: Non-invasive identification of plastic materials in museum collections with portable FTIR reflectance spectroscopy: Reference database and practical applications. *Microchemical Journal* 154 (2016), 868-877.

Selucká A., Mrázek M., Štěpánek I., Mazík M., Grossmannová H., Jirásek P., Holman P., Jakubec P, Fricová J., Vácha Z., Červenák J., Dvořák M., Němec V., Dušková M., Fogaš I., Bačovský J.: Metodika uchování předmětů kulturní povahy, Technické muzeum v Brně 2018, 109 stran. ISBN 978-80-87896-40-2, http://www.nusl.cz/ntk/nusl-374527

Sršeň L., Trmalová O., Malované Miniaturní Portréty (Painted Miniature Portraits), Národní muzeum, Praha 2005. ISBN: 80-7036-168-9

Švarcová S., Kotulanová E., Bezdička P., Využití práškové RTG mikrodifrakce k mineralogické analýze barevné vrstvy, *Technologia Artis* 6 (2008), 212-222

Vandenabeele P., Weis T.L., Grant E.R., Moens L.J., A new instrument adapted to in situ Raman analysis of objects of art. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 379 (2004), 137-142

Veiga A., Mirao J., Candeias A.J., Rodrigues P.S., Teixeira D.M., Muralha V.S.F., Teixeira J.G.: Pigment analysis of Portuguese portrait miniatures of 17th and 18th centuries by Raman microscopy and SEM-EDS *Journal of Raman Spectroscopy* 45 (2014), 947–957

Veiga A., Martins Teixeira D., Candeias A.J., JoséMirão, Manhita A., Miguel C., Rodrigues P., Ginja Teixeira J.: Micro-analytical study of two 17th century gilded miniature portraits on copper. *Microchemical journal* 123 (2015), 51-61

6. SEZNAM PUBLIKACÍ A DALŠÍCH VÝSLEDKŮ PŘEDCHÁZEJÍCÍ METODICE

Čermáková Z., Košařová V.: Přenosné přístroje pro infračervenou a Ramanovu spektroskopii: Metodika pro jejich použití v neinvazivním průzkumu malířských děl in situ. Certifikovaná metodika, 2016. http://www.nusl.cz/ntk/nusl-203456

Hradil D., Hradilová J., Fogaš I., Hrdličková-Kučková Š. (2013): 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., Hradilová J., Přenosné rentgen-fluorescenční analyzátory: Metodika pro jejich použití v neinvazivním průzkumu malířských děl in situ. Certifikovaná metodika, 2016. http://www.nusl.cz/ntk/nusl-203454

Hradilová J., Hradil D: Neinvazivní průzkum malířských výtvarných děl radiografickými a roentgen-fluorescenčními metodami. Akademie výtvarných umění v Praze 2015, 175 stran.

Hradilová J., Hradil D., Pech M., Bezdička P., Neděla V., Tihlaříková E., Targowski P.: Complementary use of X-ray based imaging and analytical methods in the investigation of miniature portraits. *Microchemical Journal* 153 (2020) 104371

Garrappa S., Hradil D, Hradilová J., Kočí E., Pech M., Bezdička P., Švarcová S.: Non-invasive identification of lead soaps in painted miniatures. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 413 (2021), 263–278.

Košařová V., Hradil D., Hradilová J., Čermáková Z., Němec I., Schreiner M.: The efficiency of micro-Raman spectroscopy in the analysis of complicated mixtures in modern paints: Munch's and Kupka's paintings under study. *Spectrochimica Acta – Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 156 (2016), 36-46

Širillová Z., Hřebřinová L., Hradilová J., Pech M., Trmalová O.: Hidden pigments in portrait miniatures – Purple of Cassius. In: Hradil D., Hradilová J., Švarcová S., Kočí E. (Eds.): Acta Artis Academica 2020 – Proceedings of the 7th Interdisciplinary ALMA Conference held in Bratislava, 16th-18th October 2019, 179-188. ISBN 978-8088366-14-0.

Švarcová S., Kočí E., Bezdička P., Hradil D., Hradilová J. (2010) Evaluation of laboratory powder X-ray micro-diffraction for applications in the field of cultural heritage and forensic science. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 398 (2010), 1061 – 1076

7. PODĚKOVÁNÍ

Autoři metodiky děkují Národnímu památkovému ústavuv Českých Budějovicích a Oblastnímu muzeu Chomutov za zapůjčení portrétních miniatur k tomuto experimentálnímu výzkumu