



národní
úložiště
šedé
literatury

Metodika technik spektrální analýzy (FTIR, RAMAN) pigmentů a dalších materiálů jako součástí sbírkových a historických předmětů

Svobodová, Eva; Kopecká, Ivana
2022

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-520526>

Dílo je chráněno podle autorského zákona č. 121/2000 Sb.

Tento dokument byl stažen z Národního úložiště šedé literatury (NUŠL).

Datum stažení: 07.05.2024

Další dokumenty můžete najít prostřednictvím vyhledávacího rozhraní nusl.cz.

Metodika technik spektrální analýzy (FTIR,
Raman) pigmentů a dalších materiálů jako
součástí sbírkových a historických předmětů

EVA SVOBODOVÁ
IVANA KOPECKÁ

Předložená metodika vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury v rámci institucionálního financování na dlouhodobý koncepční rozvoj výzkumné organizace Národní technické muzeum (DKRVO, MK000023299).



www.ntm.cz

AUTOŘI:

RNDr. Eva Svobodová, Ph.D. (NTM)

Ing. Ivana Kopecká (NTM)

OPONENTI:

Ing. Irena Kučerová, Ph.D. (VŠCHT Praha, Ústav chemické technologie restaurování památek)

Ing. Petr Kuneš, Ph.D. (Národní památkový ústav, Odbor technologické laboratoře)

SAZBA:

Patrik Sláma

© Národní technické muzeum v Praze, 2022

Obsah

Popis uplatnění metodiky	3
Cíl metodiky	3
1. Úvod – Proč je vhodné kombinovat oba typy spektrální analýzy (FTIR + Raman)	4
2. Odběr a úpravy vzorku a možnosti techniky analýzy	6
Infračervená spektrometrie (FTIR)	7
a. Měření v tzv. průchodu (transmise)	7
b. Měření v tzv. odrazu (reflexe).....	7
c. Měření pomocí ATR krystalu	7
Ramanova spektrometrie	9
Fluorace terpenických pryskyřic.....	10
Postup fluorace	13
Likvidace odpadu	13
3. Databáze standardů	14
Pigmenty.....	14
Minerální pigmenty.....	14
Organické pigmenty a barviva	15
Pojiva.....	15
Látky používané při restaurování.....	16
Laky a nátěry	16
Vlákna.....	16
4. Kritéria vyhodnocení spekter	17
5. Příprava a analýza modelových vzorků moderních pigmentů.....	19
Infračervená spektrometrie	22
Ramanova spektrometrie	26
Shmutí	28
6. Příklady vyhodnocování analýz reálných vzorků.....	29
Poznámky.....	32
Literatura	36



Popis uplatnění metodiky

Metodika je určena pro oblast materiálových analýz objektů kulturního dědictví (uměleckých děl a dalších sbírkových předmětů). Měla by najít uplatnění při restaurování uměleckých děl, respektive při restaurátorských průzkumech a při studiu historických sbírkových objektů. Je určena specialistům – technologům nebo analytickým chemikům, kteří analyzují pigmenty uměleckých materiálů nebo sbírkových předmětů. Měla by je upozornit na specifické procesy, které za určitých podmínek mohou probíhat v barevné vrstvě a které mohou v důsledku komplikovat nebo zkreslovat výsledky analýz molekulární spektroskopie. Tato metodika by jim měla pomoci zvolit optimální analytickou metodu a postup přípravy vzorku tak, aby výsledky analýzy byly zatíženy co nejmenší chybou, dále posoudit hodnověrnost výsledku analýzy a správně je interpretovat.

Cíl metodiky

Jedním z cílů této metodiky je sumarizovat a utřídit zkušenosti z mnohaleté praxe analýzy historických a uměleckých materiálů metodami molekulární analýzy, popsat výsledky speciálních postupů přípravy vzorku, které mohou přispět ke zkvalitnění analýz a dát je k dispozici kolegům, kteří se tímto tématem zabývají nebo se jím hodlají zabývat. Dalším cílem je upozornit na některé degradační procesy, které v barevné vrstvě probíhají a které mohou interpretaci naměřených spekter výrazně ovlivnit.

Úvod

Proč je vhodné kombinovat oba typy spektrální analýzy (FTIR + Raman)

FTIR¹ spektroskopie umožňuje kvalitativní analýzu organických i některých anorganických látek; po kalibraci je možné ji použít také pro kvantitativní analýzu. Je vhodná pro všechny typy organických látek, zejména pro základní orientaci, když hledáme složení neznámého vzorku.

Ramana² spektroskopie umožňuje kvalitativní analýzu především anorganických, ale i organických látek a umožňuje rozlišit různé struktury (krystalické formy) látek téhož chemického složení.

Jak FTIR, tak Ramanova spektroskopie jsou metody molekulární spektroskopie (jejich spektra podávají informaci o molekulárním složení analyzované látky, nikoli o prvkovém složení). Spektrum v infračervené oblasti záření mají látky, jejichž molekula obsahuje dipól, zatímco podmínkou vzniku Ramanova spektra je polarizovatelnost molekuly. Řada látek má spektrum v infračervené oblasti a zároveň i Ramanovo spektrum, ale mnoho látek má spektrální odezvu jen v jedné z těchto oblastí.



Nevýhodou Ramanovy spektrometrie však může být vysoká fluorescence, která v některých případech neúměrně zvyšuje šum spektra a ztěžuje, nebo přímo znemožňuje identifikaci spektrálních pásů. Fluorescenci řady organických látek je možné potlačit úpravou vzorku kolloidem stříbra (metoda SERS). Typ budícího laseru a jeho intenzitu je nutné volit s ohledem na citlivost analyzovaného materiálu vůči vysoké teplotě (týká se hlavně organických materiálů, které by laser mohl poškodit).

Obě metody jsou komplementární a jejich kombinace je ideální pro přehledovou analýzu směsí organických a anorganických látek neznámých vzorků. Interpretace výsledku analýzy v obou případech spočívá v komparaci naměřeného spektra se spektry standardů čistých látek, uložených v databázi (např. ve specializované databázi spekter s definovanými charakteristickými pásy pro jednotlivé pigmenty). Úspěch analýzy do značné míry závisí na rozsahu a kvalitě použité databáze standardních spekter (tzv. knihovny spekter).

Odběr a úpravy vzorku a možnosti techniky analýzy

Úspěch analýzy nezávisí jen na výběru vhodné analytické metody, ale také na výběru místa analýzy, respektive místa odběru vzorku. Vzorek pro analýzu musí být reprezentativní z hlediska zkoumaného materiálu, v rámci možností musí být co nejvíce homogenní a musí být odebrán v množství, které je pro zvolený typ analýzy dostatečné.

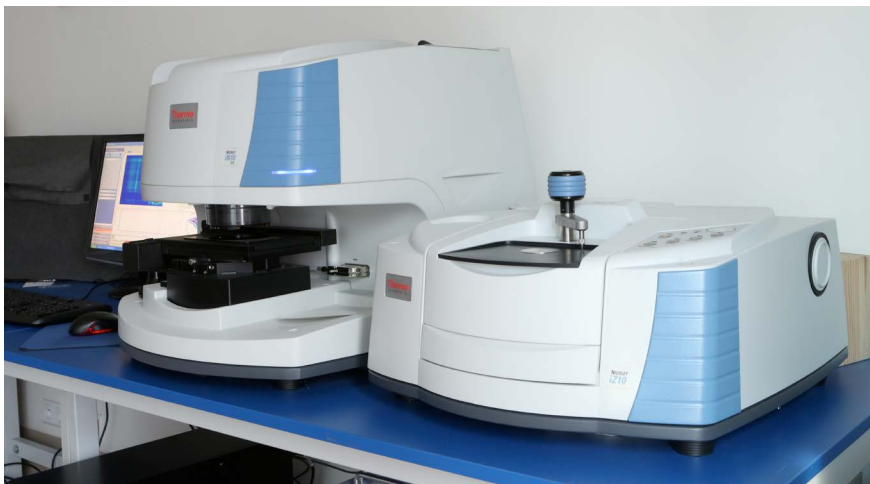
Vzorky pro analýzu pojiv barevné vrstvy malby by měly být odebrány vždy ještě před jakýmkoli restaurátorským zásahem (zpevnění, retuš, fixáž atd.). Kontaminace vzorku konzervačními a restaurátorskými materiály analýzu značně komplikuje, pokud ji zcela neznemožní. Například při analýze pojiva vzorku historické nástěnné malby, odebraného až po fixaci malby konsolidační látkou na bázi akrylových pryskyřic, budou v příslušných infračervených spektrech převažovat vibrační pásy akrylátu, ale pokud by k fixaci byla použita vaječná emulze, bude analyzována pouze tato emulze a analýza původního pojiva bude již zcela nemožná.

Vzorek pro analýzu se obvykle vybírá z nenápadného místa, které není v prvním plánu na očích, ale zároveň musí být z hlediska výskytu nebo rozložení zkoumané látky reprezentativní. Například při analýze fixativu pastelů na papíře (*in situ*) je nutné analyzovat místo, kde se fixativ skutečně nalézá – oblast kresby, nikoli okraj podložky, kde s největší pravděpodobností žádný fixativ nebyl aplikován; naopak při analýze citlivé vrstvy fotografie (např. želatina nebo kolodium) je možné analyzovat jakékoli místo fotografie. Dalším kritériem pro odběr vzorku je pak analytická technika, kterou máme k dispozici.

Infračervená spektrometrie (FTIR)

a. Měření v tzv. průchodu (transmise)

Infračervené záření prochází celým vzorkem k detektoru. Tato metoda tak vyžaduje velmi tenké vzorky (silnější vzorky by absorbovaly veškeré procházející infračervené záření a na detektor by nedopadlo žádné záření). Je to metoda vhodná pro analýzu syntetických organických barviv, která jsou v lazurní vrstvě zastoupena jen ve velmi malém množství a jejichž spektrální pásy jsou často překryty intenzivnějšími spektrálními pásy minerálních pigmentů a plniv. V těchto případech jsou barviva ze vzorku nejprve extrahována vhodným rozpouštědlem (např. ethanolem) a po odpaření rozpouštědla jsou smíchána s látkou, která nemá v infračervené (IR) oblasti žádné vlastní spektrum³ a lze ji dobře zalisovat, obvykle je to bromid draselný (KBr). Extrahovaná barviva jsou tedy smíchána s vyžíhaným⁴ bromidem draselným a zalisována do tablety, která je analyzována v průchodu. Takto získaná spektra jsou nejkvalitnější a jsou dobře porovnatelná se spektry z databází, neboť knihovní spektra jsou často měřena transmisí technikou. Velikost měřeného bodu je limitována velikostí štěrbin, kterou infračervené záření prochází do vzorkového prostoru. Obvykle se jedná o kruhovou oblast o průměru kolem 1 cm.



Obr. 1: Fotografie sestavy FTIR spektrometrů Nicolet iN10 MX (s mikroskopem pro mikro-vzorky, vlevo) a Nicolet iZ10 (pro makro-vzorky, vpravo) od firmy Thermo Scientific, USA, která je používána v laboratoři NTM.

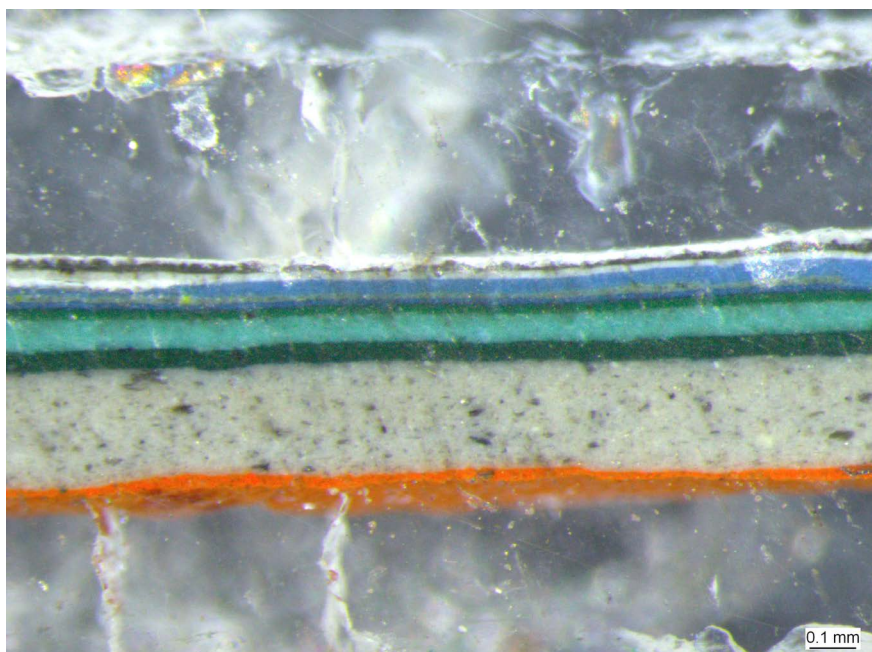
b. Měření v tzv. odrazu (reflexe)

Infračervené záření se odráží od povrchu vzorku a jen malá část odraženého záření dopadne na detektor. Výsledkem jsou tedy nejméně kvalitní reflexní infračervená spektra (velmi se liší od spekter transmisních). Proto se tato technika pro analýzu pigmentů používá jen minimálně, vhodná je však pro vzorky, které nemohou být měřeny v průchodu a které by mohly během měření ATR technikou (přítlakem ATR krystalu) prasknout. Jedná se tedy především o skleněné negativy/fotografie a malbu na skleněné podložce, případně o lakové vrstvy na kovových podložkách (ty by sice pod ATR krystalem nepraskly, ale infračervené záření se od kovové podložky velmi odráží a detektor pak bývá přesycen).

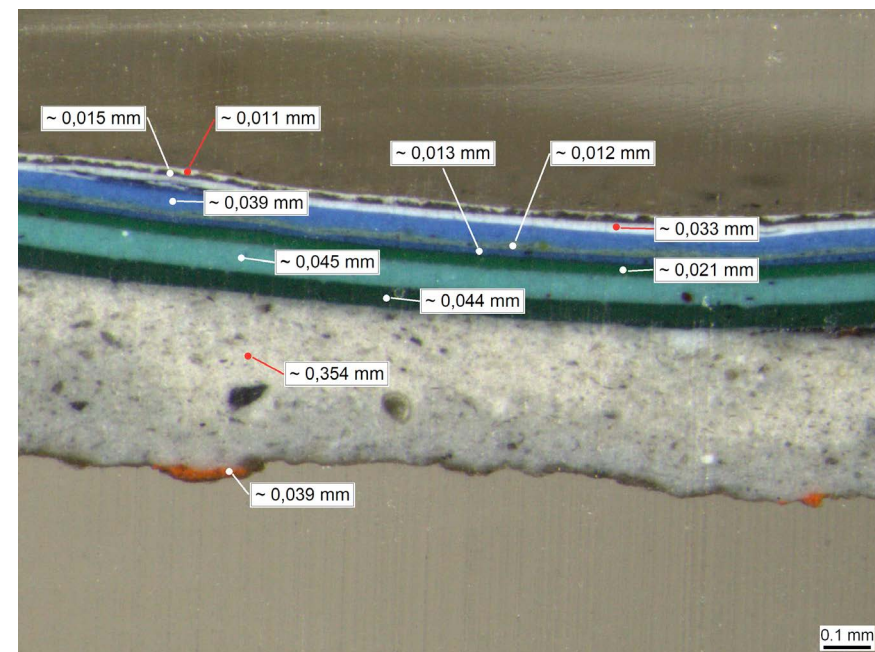
c. Měření pomocí ATR krystalu

Jedná se o kontaktní techniku zeslabeného totálního odrazu (ATR technika)⁵, která poskytuje kvalitní spektra (podobná transmisním spektrům) a nevyžaduje žádnou speciální přípravu vzorku. Pro analýzu malých vzorků historických a uměleckých materiálů je proto používaná nejčastěji.

FTIR makro-ATR analýza předpokládá homogenní vzorek – prášek, souvislý povlak, úlolek homogenního materiálu či celý sbírkový předmět (vejde-li se do vzorkového prostoru). Takový vzorek lze technikou ATR analyzovat bez předchozí úpravy. Vzorek se jednoduše přitlačí k ATR krystalu a rovnou se naměří příslušné FTIR spektrum. Průměr měřeného bodu se pohybuje kolem 2 mm. Obdobně jako v případě transmisních měření, i v případě makro-ATR analýzy je možné vzorky nejprve pročistit či extrahovat do vhodného rozpouštědla, například ethanolu. V tomto případě pak není nutné lisovat bromidové tablety, ale extraktem v ethanolu lze přímo zakápnout ATR krystal a po odpaření rozpouštědla tak proměřit příslušné spektrum „čisté“ látky. Je-li vzorek extrahován do nepřilíživého rozpouštědla⁶, je vhodné např. vytvořit misticčku z hliníkové fólie (z alobalu), v ní nechat rozpouštědlo odpařit a následně odparek přitisknout na hrot ATR krystalu. Po odpaření rozpouštědla tak na ATR krystalu zůstane vyšší koncentrace analyzované látky, která by se jinak rozlila do okolí ATR krystalu. Pro analýzu souvrství nebo jiných nehomogenních vzorků je třeba nejdříve pod mikroskopem vytipovat a případně vytřídit části vzorků či jejich oblasti, které mají být analyzovány. Pro předběžnou orientaci ve vrstevnatém vzorku je tedy nutné nejdříve zhotovit příčný řez vzorku (tzv. nábrus). Je-li možné jednotlivé vrstvy vzorku odseparovat, je možné je jednotlivě analyzovat pomocí makro-ATR, či mikro-ATR krystalu (dle velikosti separovaných vrstev). Případně lze na makro-ATR krystalu proměřovat samostatně jednu vrstvu po druhé poté, co byla již změřená vrstva odstraněna (seškrábnuta či odbroušena).



Obr. 2: Ukázka mikroskopických snímků příčného řezu souvrstvím nátěrů na železničním vagonu ze sbírek NTM – (A) vzorek zalisovaný do KBr tablety



Obr. 2: (B) vzorek zalitý v syntetické polyesterové pryskyřici (tzv. nábrus) s vyznačenými přibližnými průměrnými tloušťkami jednotlivých vrstev.

FTIR mikro-ATR analýza – FTIR spektrometrem spojeným s mikroskopem lze analyzovat i mikro-vzorky⁷ nebo velmi malé vzorky ve formě příčných řezů, tzv. nábrusů (viz Obr. 2). Velikost měřené plochy se obvykle pohybuje v rozmezí $10 \times 10 \mu\text{m}$ až $300 \times 300 \mu\text{m}$. K fixaci vzorků se používají syntetické pryskyřice, nejčastěji akrylátové⁸, epoxidové⁹ a polyesterové¹⁰. Analyzované vzorky mohou být porézní (např. nástěnná malba, omítky), vrstevnaté vzorky mohou delaminovat a všechny typy vzorků mohou obsahovat praskliny. Je tedy pravděpodobné, že zalévací pryskyřice, kterou je vzorek více či méně prosycen, bude znesnadňovat interpretaci získaného spektra (spektrální pásy zalévací pryskyřice budou překrývat spektrální pásy samotné analyzované vrstvy vzorku). Alternativou je proto fixace vzorku ve formě příčného řezu zalisováním do KBr tablety. Bromid draselný infračervené záření neabsorbuje, a proto nijak neovlivní výsledné infračervené spektrum studovaného vzorku. Do KBr tablety lze zalisovat také nerovné vzorky, které by jinak nemohly být samostatně na mikro-ATR krystalu

změřeny, neboť pro získání kvalitního spektra je třeba, aby byl hrot ATR krystalu ke vzorku dokonale v celé ploše přitisknut. V případě tvrdých nerovných vzorků se hrot ATR krystalu přitiskne pouze k nejvyššímu bodu vzorku a zbytek plochy hrotu krystalu zůstává bez kontaktu se vzorkem čili „ve vzduchu“. Do bromidových tablet lze lisovat i velmi malé vzorky či velmi měkké vzorky, které by mohly po měření ulpět na hrotu mikro-ATR krystalu. Toho lze však naopak využít v případě analýzy příliš koncentrovaných vzorků, měřena je pouze ta část vzorku, která ulpěla na ATR krystalu. Ulpí-li neplánovaně analyzovaný vzorek na hrotu ATR krystalu, projeví se to na vzhledu měřeného pozadí (tzv. background). Proto je vhodné hrot ATR krystalu po každé analýze otřít buničinou navlhčenou ethanolem a pozadí proměřovat před každou analýzou. V případě mikro-ATR analýzy vrstevnatých vzorků ve formě příčného řezu je možné analyzovat jednotlivé vrstvy samostatně¹¹ či proměřit postupně celé souvrství vzorku ve zvolené ploše¹², linii či v předem definovaných bodech.

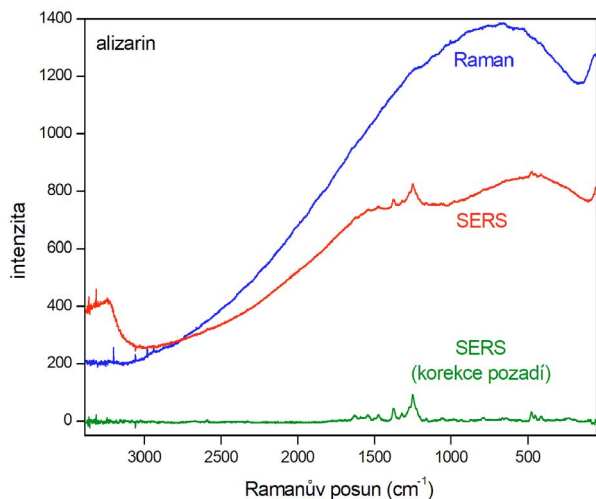


Obr. 3: Fotografie Ramanova mikroskopu Nicolet DXR2 od firmy Thermo Scientific, USA, který je také součástí vybavení laboratoře NTM.

Ramanova spektrometrie

V případě Ramanovy spektrometrie se vždy jedná pouze o „odrazovou“ techniku, volit lze však budící lasery s různou energií (každý laser má jinou vlnovou délku), vhodné pro analýzu rozdílných typů látek¹³. Obdobně jako FTIR spektrometrie, i Ramanova spektrometrie může být spojena s mikroskopem a tato instrumentace, která dosahuje plošného rozlišení měřených bodů až $1 \mu\text{m}^2$, je z hlediska analýzy historických materiálů nejvíce ceněna. Analyzovaný vzorek může být v jakékoli formě (prášek, úlomek, nábrus) a je analyzován vždy přímo v konkrétním bodě, vyhledaným pod mikroskopem, obvykle se jedná přímo o zrno pigmentu. V případě malých kusových vzorků je vhodné vzorky na měřicí hliníkovou podložku fixovat např. plastelinou či rozválením vzorků po podložce, protože vzorky pod intenzivním laserovým paprskem velmi často „uskakují“. Nej kvalitnější Ramanská spektra pak poskytují

rozválené vzorky¹⁴. Jsou-li pigmenty ve vzorku pojeny organickým pojivem (např. olejem) nebo kryty lakovými vrstvami, bývají Ramanská spektra zatížena vysokou fluorescencí daného organického pojiva či laku. V těchto případech je vhodné nejprve organickou vrstvu lehce upálit a teprve poté fokusovat laserový paprsek přímo na obnažené zrno pigmentu. Jelikož každá polarizovatelná látka poskytuje Ramanův signál při různé energii budícího laseru, je třeba před samotnou analýzou nalézt optimální podmínky měření. Obvykle lze volit zvětšení (objektiv), intenzitu laseru (jeho výkon je nastavován v jednotkách [mW]), velikost a typ štěrbin, dobu trvání jedné expozice a počet scanů (opakování téhož měření v jednom bodě). Kombinace všech těchto nastavení ovlivní výslednou kvalitu Ramanova spektra. Pro některé minerální pigmenty je Ramanův signál vyvolán až při velmi vysoké energii budícího laseru, v případě laseru o vlnové délce 532 nm je potřebný maximální výkon (10 mW). Naopak látky s vysokou fluorescencí vyžadují slabší lasery¹⁵, tedy lasery o vyšší vlnové délce. Tyto látky je výhodné proměřovat při nejnižším výkonu laseru, při velmi krátké době expozice, ale s vysokým počtem scanů (řádově ve stovkách či tisících scanech). Ke snížení fluorescence přispívá i zalisování vzorků do tablet z bromidu draselného. Obdobně jako u FTIR spektrometrie i v případě Ramanovy spektrometrie lze analyzovat vzorky ve formě příčných řezů. Jsou-li zalisy například do polyesterové pryskyřice, velmi často se v Ramanových spektrech vyskytují i pásy příslušející ftalátům (jsou používány jako změkčovadla polyesterových pryskyřic). Jsou-li však vzorky zalisovány do tablety z bromidu draselného, pak Ramanova spektra nejsou ovlivněna samotnou maticí, a navíc je u některých látek mírně potlačena jejich fluorescence. V řadě případů, kdy pro vysokou fluorescenci není vůbec možné Ramanovo spektrum získat, lze fluorescenci snížit vhodnou maticí, většinou na bázi koloidního stříbra či zlata. Jedná se o tzv. metodu SERS¹⁶. Je-li vzorek ve formě roztoku, lze jej jednoduše kápnout na SERS podložku (pokrytou například zlatem), nebo jej smíchat s vhodným roztokem koloidních částic. Pevný vzorek lze v roztoku koloidních částic rozpustit a je-li analyzovaný vzorek ve formě příčného řezu, pak se naopak na povrch vzorku kápnou roztok koloidních částic a paprsek laseru je fokusován na rozhraní suchého a zakápnutého povrchu vzorku. Nevýhodou je, že neexistuje univerzální SERS roztok, který by snižoval fluorescenci u všech fluoreskujících látek. Proto je třeba pro každou analyzovanou látku nalézt vhodný SERS roztok samostatně, a ne vždy je vůbec nalezen. Na Obr. 4 je znázorněna ukázka analýzy červeného organického barviva alizarin (přírodní antrachinonové barvivo dřívě získávané z kořenů *mořeny barvířské*). Během klasického měření Ramanovou spektrometrií s budícím laserem o vlnové délce 785 nm nebylo kvůli vysoké fluorescenci získáno žádné Ramanovo spektrum. Práškový vzorek alizarinu byl tedy rozpuštěn v ethanolu, smíchan s koloidním SERS roztokem Nicolloid a poté proměřen opět s budícím laserem o vlnové délce 785 nm ve formě roztoku, kápnutého na hliníkovou podložku. Koloidní roztok Nicolloid snížil fluorescenci alizarinu natolik, že bylo možno získat jeho Ramanovo spektrum.



Obr. 4: Ukázka Ramanova a SERS spektra červeného organického barviva alizarin. Měřeno na Ramanově mikroskopu Nicolet DXR2 (Thermo Scientific, USA) při budícím laseru 785 nm a objektivu 50x.

Fluorace terpenických pryskyřic

Přírodní terpenické pryskyřice (např. kopály, mastix, sandarak, kalafuna, šelak, damara ...) představují komplexní směs přírodních látek, které vždy obsahují terpenické látky (terpenoidy). Terpenické látky jsou tvořeny různým počtem izoprenových jednotek a dle jejich počtu se rozdělují na mono- (C₁₀),¹⁷ seskvi- (C₁₅), di- (C₂₀), a tri- (C₃₀) terpenoidy (viz Obr. 5). Terpenické pryskyřice navíc obsahují tytéž funkční skupiny, liší se však v jejich počtu, poměru a prostorovém umístění v molekule. Všechny jsou tvořeny uhlíkatými řetězci¹⁸ a dále obsahují funkční skupiny: hydroxyly (-OH), ketony (C=O), ethery (C-O-C), estery (-C(O)OR), aldehydy (-C(O)H) a řada z nich obsahuje karboxylovou skupinu (-C(O)OH). Šelaky, které jsou jako jediné živočišného původu, obsahují navíc i vosky a malé množství polysacharidů.

Terpenické pryskyřice jsou si tak navzájem chemickým složením velmi podobné, a proto jsou podobná i jejich FTIR spektra [2–6]. Obr. 6 zobrazuje ukázkou FTIR spekter čtyř terpenických pryskyřic, jmenovitě damary, kalafuny, mastixu a sandaraku. Jejich FTIR spektra nejsou stejná, ale jsou si velmi podobná, a pokud jsou terpenické pryskyřice ve vzorku součástí směsi s dalšími látkami¹⁹, pak terpenické pryskyřice prakticky nelze od sebe rozlišit. FTIR spektrometrii tak lze využít především jako primární analýzu, která může ve vzorcích potvrdit přítomnost terpenické pryskyřice, ale bez speciální úpravy vzorku neumožňuje přesně specifikovat její strukturu [2–4,6].

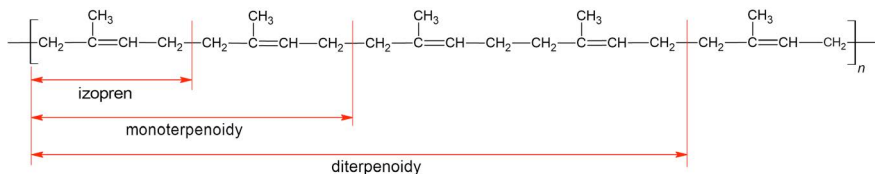
Pro vzájemné rozlišení terpenických pryskyřic metodou FTIR analýzy je potřeba zajistit, aby se jednotlivé spektrální pásy příslušných funkčních skupin nepřekrývaly. Změna polarizace (fluorace) jednotlivých funkčních skupin terpenických pryskyřic výrazně posune pozici jejich spektrálních pásů k vyšším vlnovým, odpovídajícím fluorovaným funkčním skupinám. Převedení terpenických pryskyřic na fluorované deriváty by tak mělo zjednodušit jejich vzájemné rozlišení.

Během fluorace se fluor naváže na prostorově nejdostupnější funkční skupiny dané pryskyřice (tytéž funkční skupiny jsou u různých pryskyřic k fluoraci různě dostupné), a tím se změní jejich polarita. Výsledkem fluorace je tedy výrazná změna²⁰ FTIR spektra dané terpenické pryskyřice. Nejsnadněji se fluorují karbonyly, kdy jsou hydroxylové (-OH) skupiny karboxylových kyselin R-C=O(OH) nahrazeny elektronegativním fluorem za vzniku acylfluoridu R-C=O(F). To se ve FTIR spektru projeví posunem spektrálního pásu karbonylu ze ~1700 cm⁻¹ na vlnčet ~1820 cm⁻¹. [7,8]

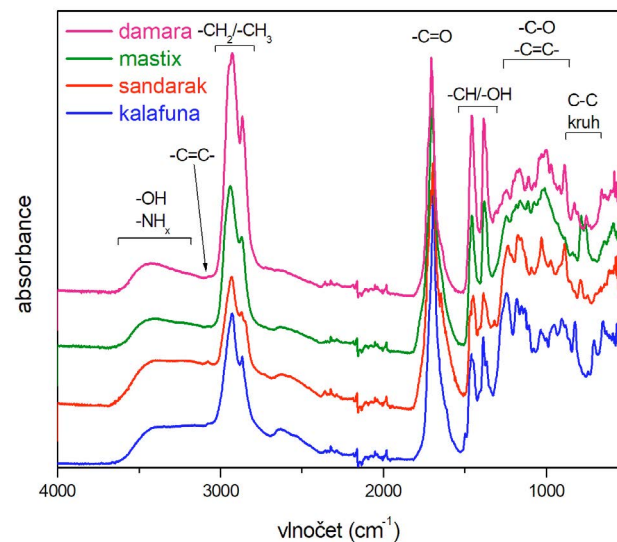
V muzejních podmínkách není zcela vhodné provádět fluoraci plynným fluorem. Plynný fluor při reakci se vzdušnou vlhkostí uvolňuje kyselinu fluorovodíkovou, žíravou, vysoce toxickou látku, která nejen rozpouští sklo, ale také silně leptá kůži a sliznice. Bezpečnější alternativou jsou krystalická fluorační činidla, která jsou určena pro fluoraci v kapalné fázi, např. XtalFluor-E²¹. Činidlo XtalFluor-E, rozpuštěné v dihydrogenfluoridu triethylamonném (Treat-HF), fluoruje především hydroxylové, karboxylové, aldehydové a ketonové skupiny (Obr. 7). [9,10]

Volba jednotlivé techniky měření závisí na typu a velikosti vzorku, a na požadovaném stanovení, zda se jedná o identifikaci pojiv či pigmentů. FTIR i Ramanova spektrometrie v zásadě umožňují i kvantitativní analýzu (určení procentuálního zastoupení identifikovaných látek ve vzorku), ale jelikož vzorky odebrané z historických předmětů jsou velmi heterogenní, bývá obvykle analyzováno pouze složení jednotlivých vrstev, nikoliv hmotnostní zastoupení jednotlivých identifikovaných látek.

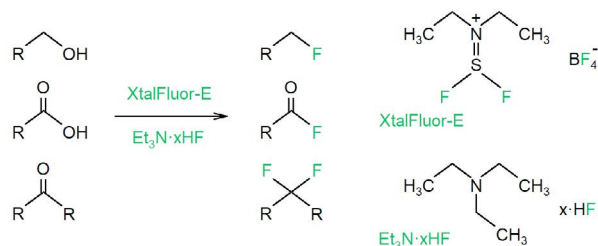
V některých případech nejsou metody molekulové spektrometrie dostatečně citlivé pro rozlišení jednotlivých látek ve vzorcích, obzvláště jedná-li se o látky podobného složení. Například v případě proteinů není metoda FTIR spektrometrie zcela schopná vzájemně rozlišit jednotlivé bílkoviny. Ve všech jejich FTIR spektrech jsou obsaženy amidové pásy (amid I při vlnčet ~1650 cm⁻¹ a amid II ~1550 cm⁻¹), potvrzující přítomnost peptidových vazeb, a ačkoliv se spektra v oblasti otisků prstů mírně liší, nelze je ve směsi od sebe rozlišit. Jsou-li bílkoviny součástí směsi látek, pak je možné metodou FTIR spektrometrie pouze potvrdit přítomnost bílkovinného pojiva, ale nelze jej blíže specifikovat. Obdobná situace nastává i v případě terpenických pryskyřic. Terpenické pryskyřice byly využívány především pro tvorbu laků a nábytkářských politur. Laky mohou obsahovat pouze jeden typ terpenické pryskyřice, ale i jejich směs. V případě směsi není metoda FTIR spektrometrie schopná jejich vzájemného rozlišení. Jsou-li však vzorky terpenických laků před samotnou FTIR spektrometrií speciálně upraveny – fluorovány, je částečně možné je vzájemně rozlišit.



Obr. 5: Chemická struktura terpenoidů, složená z izoprenových jednotek.



Obr. 6: Ukázka FTIR spekter čtyř terpenických pryskyřic s vyznačenými příslušnými funkčními skupinami. Spektرا byla normalizována. Měřeno na FTIR spektrometru Nicolet iZ10 (Thermo Scientific, USA) technikou makro-ATR/diamant.



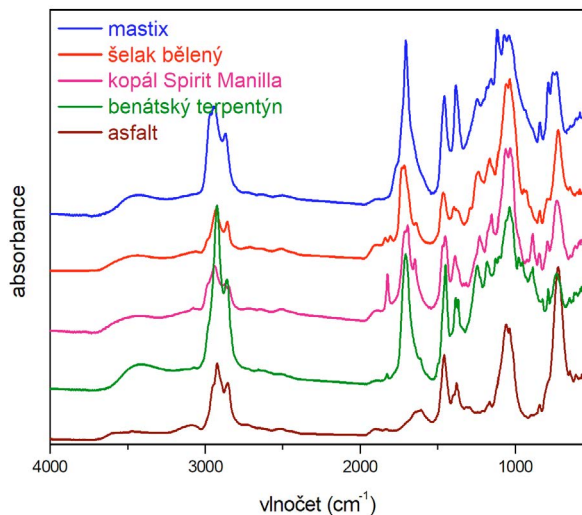
Obr. 7: Deoxyfluorace hydroxylových, karboxylových a ketonových funkčních skupin za použití XtalFluor-E [9]. Et₃N·xHF označuje mono-/di-hydrogenfluorid triethylamonný.

Možnost vzájemného rozlišení fluorovaných terpenických pryskyřic byla ověřena na sadě nejčastěji využívaných terpenických pryskyřic, jejichž výčet je uveden v tabulce 1. Jejich jednotlivá FTIR spektra byla proměřována na FTIR spektrometru Nicolet iZ10 (Thermo Scientific, USA) technikou makro-ATR/diamant s DTGS detektorem, rozlišením 4 cm⁻¹, rozsahem vlnočtů 550–4000 cm⁻¹ a průměrným počtem 32 scanů.

Terpenické pryskyřice fluorované po dobu 4 hodin pomocí fluorační směsi XtalFluor-E s Treat-HF v poměru 1 : 2, lze rozřadit do pěti hlavních skupin [11]. Samostatnou skupinu tvoří mastix, který se téměř nefluoruje, další skupinu tvoří terpenické pryskyřice, které mají po fluoraci ve svých FTIR spektrech pás acylfluoridu při vlnočtu ~1824 cm⁻¹. Ty lze rozdělit na dvě samostatné skupiny, jedna má pás acylfluoridu velmi výrazný (kopál Spirit Manilla, kopál měkký, sandarak, kalafuna) a druhá naopak nevýrazný (kopaiva, benátský terpentýn, kopál tvrdý). Další skupinu tvoří šelaky a damara, které mají ve svých FTIR spektrech po fluoraci dva spektrální pásy okolo 1835 cm⁻¹ a 1800 cm⁻¹ (šelak, šelak bělený, damara). Poslední skupinu tvoří dračí krev a asfalt, které mají po fluoraci ve svých FTIR spektrech pouze kombinaci širokého spektrálního pásu v rozsahu vlnočtů 1850–1950 cm⁻¹ (pásky mimorovinných vibrací vazby C-F) a spektrální pás při ~720 cm⁻¹ (pás deformačních vibrací vazby C-F). FTIR spektra vždy jednoho zástupce terpenické pryskyřice z každé skupiny jsou zobrazena na Obr. 8.

Tabulka 1: Vzájemné rozlišení terpenických pryskyřic (fluorace – XtalFluor-E/Treat-HF (1 : 2), 4 hod, oplach diethyletherem). (+) vibrační pás může být přítomen, + vibrační pás je málo intenzivní, ++ středně intenzivní, +++ intenzivní, ++++ velmi intenzivní

skupina	vzorek	1850–1950 cm ⁻¹	~1835 cm ⁻¹	~1824 cm ⁻¹	~1800 cm ⁻¹	~720 cm ⁻¹
I.	kalafuna	+		++++		(+)
	kopál měkký	+		++	(+)	+
	kopál Spirit Manilla	+		+++		++
	sandarak	(+)		+++		+
II.	benátský terpentýn	+		+		(+)
	kopaiva	+		+		
	kopál tvrdý	+		+		+
III.	damara	+	+	(+)	(+)	
	šelak	+	+	(+)	+	++
	šelak bělený	+	+		+	++
IV.	dračí krev	++		(+)	(+)	+
	asfalt	+		(+)		+++
V.	mastix	+		(+)		(+)



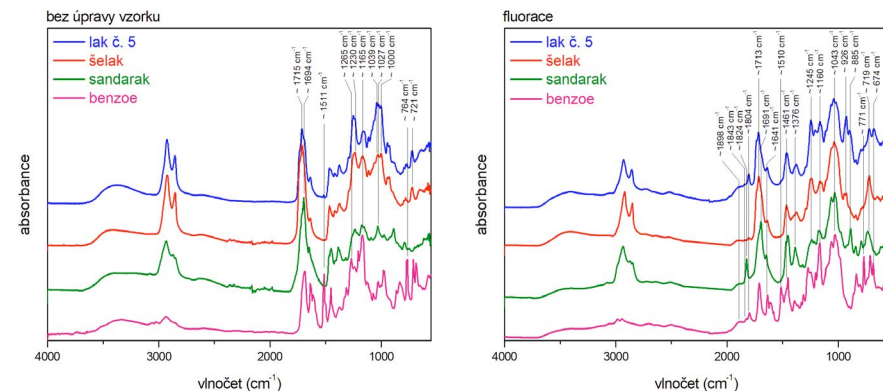
Obr. 8: FTIR spektra jednotlivých zástupců z pěti skupin různě nafluorovaných terpenických pryskyřic. Spektra byla normalizována. Měřeno na FTIR spektrometru Nicolet iZ10 (Thermo Scientific, USA) technikou makro-ATR/diamant.

V případě vícevrstevných vzorků zalisovaných ve formě příčných řezů do bromidových tablet²² se ve FTIR spektrech příslušných pryskyřic po fluorování může objevit navíc i velmi výrazný pás minerální draselné soli při vlnočtu $\sim 736\text{ cm}^{-1}$, odpovídající hexafluorokřemičitanu draselnému [12]. Tato sůl vzniká působením uvolněné vzdušné kyseliny fluorovodíkové na křemičité sklo Petriho misek²³ či skleněného exsikatoru za vzniku kyseliny hexafluorokřemičité, která posléze reaguje s bromidem draselným za vzniku draselné soli. Pro fluoraci je tedy vhodnější využít „plastových“ nádob, Petriho misek a exsikatoru, např. z polyethylenu či polypropylenu nebo přímo z teflonu.

Vibrační pás draselné soli však nepřekrývá specifické pásy fluorovaných terpenických pryskyřic, a proto je v zásadě možné fluorovat vzorky terpenických pryskyřic přímo v bromidových tabletách.

Účinnost fluorace terpenických pryskyřic na zvýšení jejich vzájemného rozlišení lze demonstrovat na příkladu identifikace složení houslového laku, označeného jako lak č. 5. Lak č. 5 byl připraven z 1000 ml ethanolu, 200 g šelaku, 6 g sandaraku a 6 g benzoje. Před fluorací FTIR spektrum laku odpovídalo spektru šelaku se shodou²⁴ 88,8 % a sandaraku se shodou 52,2 %. Při vymezení rozsahu vlnočtů na $1630\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ bylo identifikováno i benzoje. Pokud by nebylo složení laku známé, byl by dle klasických FTIR spekter v laku identifikován pouze šelak s malou příměsí benzoje.

Po fluoraci se ve spektru laku objevily spektrální pásy odpovídající šelakům a damaře při vlnočtech 1843 cm^{-1} a 1804 cm^{-1} . Pás 1804 cm^{-1} je oproti standardním spektrům fluorovaných šelaků mnohem intenzivnější. Jeho intenzita je výsledkem součtu slabé intenzity toho pásu u šelaku se středně intenzivním spektrálním pásem acylfluoridu při vlnočtu 1824 cm^{-1} , který odpovídá pryskyřicím z I. skupiny (viz tabulka 1), do níž patří i sandarak. Sandarak lze ve fluorovaném spektru navíc identifikovat spektrálním pásem při vlnočtu 885 cm^{-1} . K vyšší intenzitě pásu 1804 cm^{-1} dále přispívá i benzoje, které po fluoraci obsahuje spektrální pásy při vlnočtech 1826 cm^{-1} a 1797 cm^{-1} . Benzoje má však ve svém FTIR spektru navíc řadu vibračních pásů, díky nimž lze benzoje bezpečně identifikovat i ve fluorovaném spektru laku č. 5. Jsou to pásy při vlnočtech: 1514 cm^{-1} , 768 cm^{-1} a 685 cm^{-1} . Shoda spektra benzoje s fluorovaným spektrem laku č. 5 byla 30,0 %.²⁵ Šelak se i po fluoraci shodoval se spektrem fluorovaného laku se shodou 84,2 % (šelak bělený 82,9 %)²⁶. Sandarak se shodoval pouze ze 47,6 %, ale jelikož poměr šelaku a sandaraku je přibližně 30 : 1, není pravděpodobné, že by byla shoda sandaraku, při porovnávání v celém rozsahu vlnočtů, se spektrem laku procentuálně výraznější. K identifikaci sandaraku ve fluorovaném laku č. 5 přispívá přítomnost pásu acylfluoridu 1824 cm^{-1} a pásu 885 cm^{-1} . Fluorace tedy výrazně zvýšila možnost identifikace sandaraku ve spektru fluorovaného vzorku laku, jelikož ve spektru nefluorovaného vzorku laku by sandarak vůbec identifikován nebyl. FTIR spektra získaná před fluorací i po ní jsou zobrazena na Obr. 9.



Obr. 9: FTIR spektra laku č. 5 (o známém složení) a pryskyřic, které jsou v laku obsaženy. Uvedena jsou jak FTIR spektra bez úpravy vzorku, tak i po fluoraci za optimálních podmínek. Spektra byla normalizována.

Postup fluorace

Přípravu fluoračního činidla a samotnou fluoraci provádějte v rukavicích v době táhnoucí digestoři!

Fluorace lze provádět s různými typy fluoračních činidel, následující postup byl optimalizován pro fluorační směs XtalFluor-E a Treat-HF v poměru 1 : 2, ale lze jej využít pro všechny typy fluoračních činidel, určených pro fluorování v kapalně fázi.

Příprava fluoračního činidla

V digestoři navažte²⁷ cca 300 mg práškového XtalFluor-E ideálně do polyethylenové Eppendorf mikrozkušavky o objemu 1,5 ml a „plastovým“ kapátkem jej zakápněte cca 600 mg dihydrogenfluoridu triethylamonného (Treat-HF), čímž připravíte přibližně 1,0 ml fluoračního činidla.

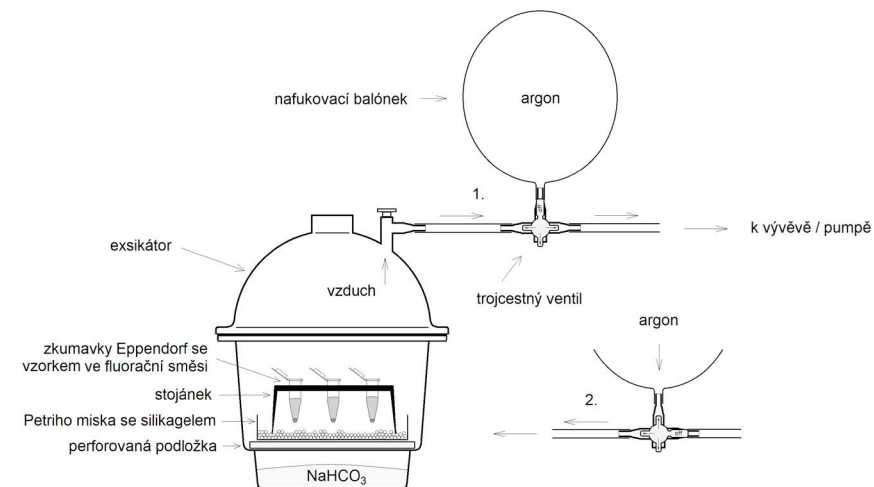
Sestavení fluorační aparatury a postup fluorace

Aparaturu sestavte v době táhnoucí digestoři dle Obr. 10 a všechny spoje u hadiček, ventilu, balónku apod. dobře utěsněte a důkladně je oviňte parafilmem.

Ačkoliv by připravená fluorační směs neměla ani na vzduchu produkovat volný fluorovodík, je vhodné použít k fluoraci „plastový“ exsikátor, nejlépe z polypropylenu či polykarbonátu, a udržovat v něm bezkyslíkatou atmosféru, např. argonovou²⁸.

Na dno exsikátoru nasypete hydrogenuhličitan sodný²⁹, na perforovanou podložku exsikátoru umístěte Petriho misku s vysušeným silikagelem či jiným sušidlem³⁰ a umístěte do něj stojánek s polyethylenovými Eppendorf mikrozkušavkami se vzorky (vzorky zalisované do KBr tablety či větší kusové vzorky s lakovou vrstvou umístěte na samostatnou Petriho misku bez sušidla). Každý vzorek (stačí cca 1–2 mg vzorku pryskyřice) zakápněte pomocí plastového kapátka cca 70–100 µl fluoračního činidla, exsikátor uzavřete víkem (víčka Eppendorf mikrozkušavek nezavírejte!) a přes trojcestný ventil pomocí pumpy či vývěvy vyčerpajte z exsikátoru vzduch. Poté trojcestný ventil otočte tak, aby mohl být do exsikátoru z nafukovacího balónku vpuštěn argon. Argon je těžší než vzduch, je tedy vhodné sestavu natočit či podepřít tak, aby byl balónek s argonem nad víkem exsikátoru a ústí balónku směřovalo dolů. Digestoř se stále spuštěným odtahem uzavřete (stáhněte okna digestoře) a reakci nechce probíhat po dobu 4 hodin.

Po 4 hodinách při stále spuštěném odtahu digestoře uzavřete pomocí trojcestného ventilu přívod argonu, odklopte víko exsikátoru³¹, kovovou pinzetou vyjměte vzorky z exsikátoru a umístěte je v digestoři do připravených čistých Petriho misek (či jedné velké Petriho misky). Petriho misky před tím označte číslem vzorku. Po dobu cca 1 minuty vzorky sušte fénem (teplota přibližně 80 °C), poté je zakápněte či otřete³² diethyletherem a fénem dosušte. Poté vzorky neprodleně³³ proměřte na FTIR spektrometru.



Obr. 10: Schéma fluorační aparatury.

Likvidace odpadu

Při stále spuštěném odtahu digestoře vlijte zbytky fluorační směsi z použitých Eppendorf mikrozkušavek, plastových kapátek či Petriho misek do připravené „odpadní“ kádinky s roztokem hydrogenuhličitanu sodného. Případně do něj kapátka a mikrozkušavky s fluoračním činidlem vhodte celé. Po neutralizaci fluorační směsi lze z vodného roztoku oddělit případnou zbytkovou organickou část (zbytky vzorků, triethylaminu či Xtal-FluorE), která by se měla likvidovat jako halogenovaný organický odpad. Vodnou část roztoku nechte odpařit a poté samotnou krystalickou směs můžete spláchnout velkým množstvím vody do odpadu a mikrozkušavky s kapátkem vyhodit (opláchnuté vodou) do koše pro směsný odpad.

Databáze standardů

Vyhodnocení spektrální analýzy spočívá v porovnání naměřeného spektra neznámé látky se spektry v databázi – v knihovně spekter, kterou tvoří spektra čistých látek – standardů. Existuje mnoho uživatelských knihoven spekter, jak komerčních, tak volně dostupných na internetu. Většinou zahrnují čisté látky používané v chemickém a farmaceutickém průmyslu. Pro speciální oblasti zájmu, mezi které oblast analýzy uměleckých děl a historických materiálů rozhodně patří, si uživatelé také vytvářejí vlastní komparační databáze. V databázi jsou uložena normalizovaná spektra čistých látek naměřená při stejném rozlišení, se srovanou základní linií, z nichž jsou eliminované nežádoucí (nepravé) pásy. Následuje výčet všech součástí malby a dalších reálných historických vzorků, jejichž standardní spektra je nutné mít k dispozici v komparačních databázích.

Pigmenty

Velmi často je cílem analýzy specifikovat použité pigmenty. Pigmenty, používané ve výtvarné tvorbě lze rozdělit do několika skupin:

Minerální pigmenty

Přírodní minerální pigmenty jsou nejstarší doložené pigmenty a jsou užívány od starověku prakticky až dodnes. V nejstarších dobách byly používány jen v nejbližším okolí svých nalezišť, později byly obchodovány a rozšířeny i do vzdálených destinací. Přesné složení barevných minerálů, které se, byť vzácně, vyskytují v přírodě (např. červená rumělka, modrý lapis lazuli, žlutý auripigment...), je známé a neměnné a tyto pigmenty mají alespoň v jedné z výše zmíněných

spektroskopických metod specifické spektrum. Například rumělka neabsorbuje záření z IR oblasti, ale má specifické Ramanovo spektrum. Pigmenty na bázi hliníkokřemičitanů, které jsou v přírodě nejrozšířenější – tzv. hlínky nebo okry, sice mají jak IR, tak i Ramanovo spektrum, a přestože se jejich složení v různých lokalitách může lišit (např. obsahem krystalicky vázané vody, různými minoritními příměsemi...)³⁴, na základě IR nebo Ramanovy spektrální analýzy lze tyto pigmenty zařadit pouze mezi hliníkokřemičitany, ale málokdy je možné charakterizovat je blíže (vzájemně je rozlišit).

V pozdním středověku byly objeveny způsoby přípravy dalších anorganických pigmentů (barvy alchymistů). V některých případech se jedná o uměle připravené pigmenty, které sice mají stejné chemické složení jako již známé přírodní minerální pigmenty, ale liší se např. morfologií krystalů (např. horská modř – náhrada přírodního azuritu nebo horská zeleň jako náhrada přírodního malachitu). V 19. století pak nastává rozvoj chemie jako samostatné vědy. V té době byla objevena řada nových anorganických pigmentů (Svinibrodská (Véronese) zeleň, kobaltová (Thénardova) modř, smaragdová (Guignetova) zeleň...).[13–15] Všechny anorganické pigmenty, přírodní i uměle připravené, mají specifické Ramanovo spektrum a většina z nich má i IR spektrum.

Organické pigmenty a barviva³⁵

Přírodní organická barviva (nejčastěji extrakty z různých částí rostlin) byla užívána od starověku (např. mořena, purpur) většinou pro barvení textilu nebo kůže.[16] Byla používána lokálně, v místě výskytu rostlin, z nichž byla barviva připravována. Později s rozvojem obchodu a s objevováním nových světadílů se dostávala do Evropy i exotická barviva ze vzdálených zámořských destinací a v různých formách byla používána i v malířství (např. kraplak, indigo). V některých případech je možné různým zpracováním přírodní suroviny (typem extrakce nebo vazbou přes mořidlo) ovlivnit výslednou barvu. Řada barviv rostlinného původu je v současné době již syntetizována průmyslově – především pro potřeby potravinářského průmyslu.[17]

Syntézy prvních organických pigmentů se datují do 2. poloviny 19. století a jsou spojeny se jmény významných chemiků – W. H. Perkin [18] syntetizoval první syntetické organické barvivo na textil – mauveine a také první anilínové barvy, L. Pasteur a P. Ehrlich syntetizovali (původně pro histologické výzkumy) řadu organických barviv [19,20]. Další pokroky v syntéze a výrobě moderních organických pigmentů byly velmi rychlé. Výzkum v oblasti syntézy pigmentů cílil především na průmysl, ale mnoho z moderních pigmentů našlo uplatnění i v umělecké tvorbě. Přibližně na přelomu 19. a 20. století končí éra, kdy si malíři sami míchali barvy z práškových pigmentů, a začíná éra komerčních uměleckých barev v tubách. Tyto barvy obvykle nesou název některého z klasických minerálních pigmentů, ve skutečnosti jsou však směsí více složek. Některé přísady upravují vlastnosti barvy – zvyšují kryvost, upravují barevný tón, a především snižují cenu. Není výjimkou, že pigment uvedený v názvu je zde zastoupen

jen několika procenty. Toto je historická praxe a přetrvává dodnes. I renomované firmy (jako např. Kremer nebo Lascaux) takto konstruují receptury uměleckých barev. V průběhu doby se tyto receptury nepochybně, v rámci optimalizace výroby a s ohledem na aktuální stav poznání, měnily (a nadále se měnit budou). Lze tedy konstatovat, že snaha o vytvoření databáze ze současných komerčních uměleckých pigmentů byla v tomto směru poučná, ukázalo se však, že v praxi by taková databáze byla nepoužitelná.

Naopak má smysl vytvářet databáze čistých „jednoduchých“ pigmentů jak anorganických, tak organických. Není reálné postihnout kompletní škálu moderních syntetických pigmentů, ale alespoň zástupce chemicky příbuzných skupin (např. anilínové barvy, kyselé barvy...). Při dostatečně obsáhlé databázi pak v některých případech lze na základě literárních pramenů a zkušenosti usuzovat při interpretaci spektra i na dobu vzniku díla, respektive na dobu, kdy mohla být umělecká barva (respektive některá z jejích složek) vyrobena.[15,21]

Pojiva

Další skupinou látek, které obvykle tvoří součást díla, jsou pojiva. Částice pigmentu jsou obvykle rozmíchány v pojivu – v látce, která je schopna zaschnutím, zesíťováním nebo ztuhnutím vytvořit film. S výjimkou vápna, které může být ve formě vápenné vody pojivem nástěnné malby, jsou všechna používaná pojiva organické povahy. Nejstaršími pojivy byly polysacharidy – rostlinné gummy, vytékající z poraněné kůry ovocných stromů (byly používány pro nástěnnou malbu, později pro akvarel a kvaš), dále bílkoviny – vaječné proteiny, vyzina, klíž, později i kasein.[22] Bílkovinná pojiva časem degradují, ale zatímco produkty degradace olejů jsou známé a zůstávají i po dlouhé době detekovatelné, degradační produkty bílkovin technikou FTIR detekovat nelze. Je možné jen konstatovat, že jejich podíl v malbě časem klesá. Vysýchavé oleje (lněný, makový, ořechový) byly používány jako pojiva samy o sobě, ale také ve směsi s bílkovinou (pro techniku mastné tempéry) nebo ve směsi s terpenickou pryskyřicí (tzv. technika syntonos).[22] Samotnou FTIR analýzou konkrétní druh oleje či bílkovinného pojiva nelze rozlišit. V degradované barevné vrstvě se samotný olej už často ani nenachází, ale lze tam identifikovat produkty jeho degradace – mýdla mastných kyselin obsažených v oleji a těžkých kovů – součástí minerálních pigmentů (stearáty, linoleáty). I spektra těchto sloučenin jsou užitečnou součástí komparační databáze. Vosky jsou pojivem pro techniku enkaustiky. Po chemické stránce jsou velice stálé, ale až na výjimky jsou od sebe FTIR spektroskopii obtížně rozlišitelné. Terpenické pryskyřice mohou být samostatně pojivem pro lazury (např. měďnatý rezinát – benátský terpentýn spolu s měděnkou), nebo jsou součástí obrazových terpenických laků či olejoprskyřičných laků v oblasti uměleckého řemesla. Ani jednotlivé terpenické pryskyřice nelze technikou FTIR rozlišit³⁶. Pojivem moderní malby však může být i polyvinylacetát (od 30. let minulého století) a od 60. let pak zejména akrylové polymery.[22,23]

Látky používané při restaurování

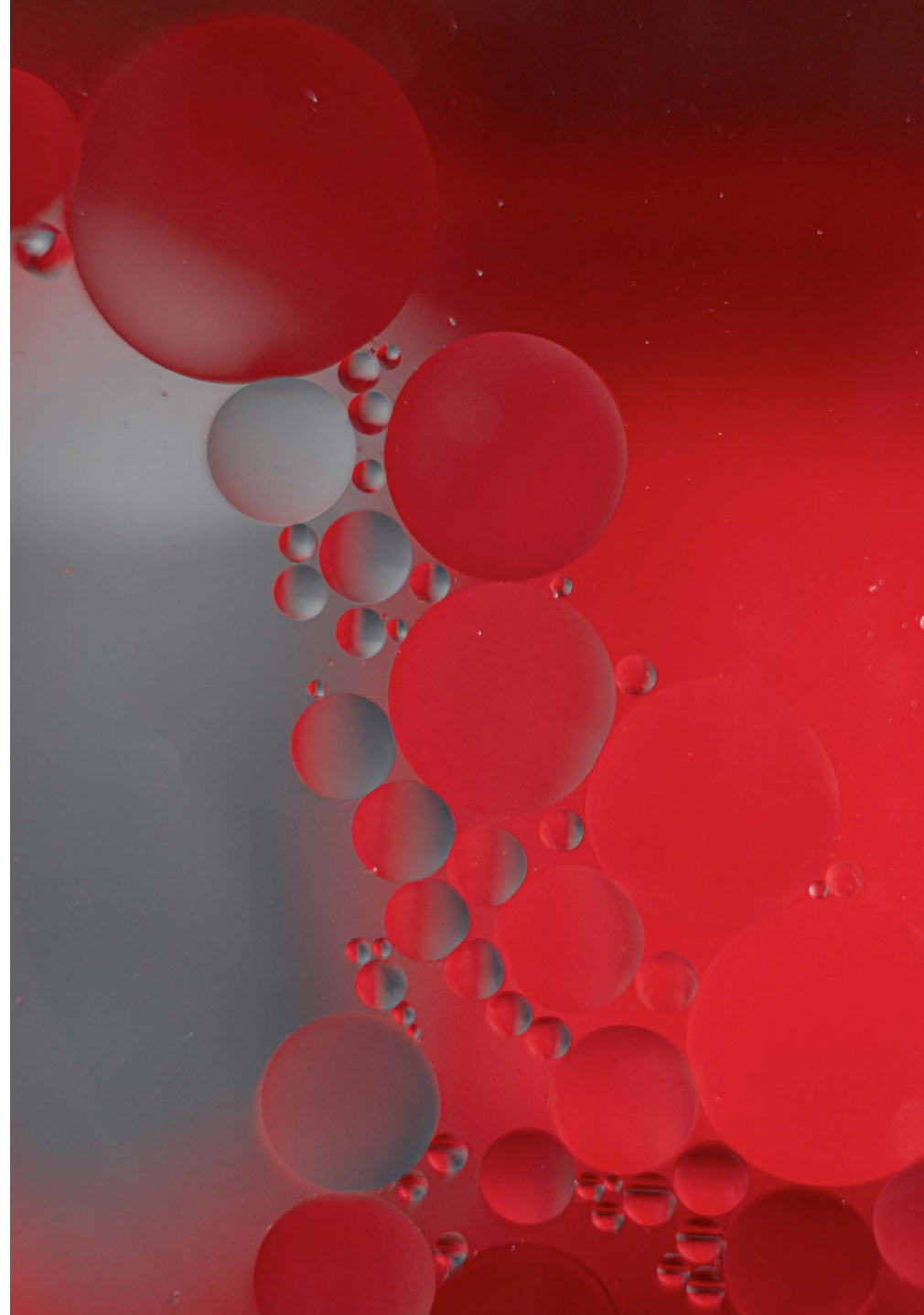
Jedná se především o konsolidanty, fixativy, lepidla a o přírodní i syntetické polymery. Při vyhodnocení spekter reálných vzorků je třeba uvažovat i přítomnost látek, které jsou nebo v minulosti byly používány při restaurování. Může se jednat např. o bílkoviny (klij, vaječná emulze), konsolidanty (vodní sklo, organokřemičitany, polysacharidy – různé deriváty celulózy, polymery a kopolymery – nejčastěji akrylové a z nich nejpoužívanější kopolymery z řady Paraloid).

Laky a nátěry

Součástí barevné vrstvy jsou často laky (ochranné krycí laky nebo izolační vrstvy). Mohou být přírodní – na bázi terpenických pryskyřic, olejové a alkydové, bílkovinné anebo syntetické (nitrolaky nebo laky na bázi syntetických polymerů, nejčastěji akrylové polymery a alkydové pryskyřice). Terpenické laky však metodou FTIR spektroskopie nelze bez dalších úprav od sebe spolehlivě rozlišit.

Vlákna

FTIR spektrometrií lze identifikovat rovněž složení vláken – malířské podložky, anebo součásti oděvu či výtvarného díla. U vláken živočišného nebo rostlinného původu však tato metoda umožňuje jen rámcové stanovení. I když komparační databáze vláken obsahuje různá vlákna živočišného původu (hedvábí, vlna) i rostlinného původu (bavlna, len, sisal...), FTIR analýza identifikuje v prvním případě pouze bílkovinu a u rostlinných vláken pouze celulózu. Podrobnějšího rozlišení lze dosáhnout studiem struktury vlákna s použitím optické mikroskopie. Syntetická vlákna (viskózu, polyester, polyamid, polyakrylonitril a jejich kopolymery a směsi) však FTIR analýza bezpečně identifikuje.



Kritéria vyhodnocení spekter

Prvním a nejjednodušším krokem při vyhodnocování spekter je vždy automatické vyhledávání v komparačních databázích, které jsou k dispozici. Pokud je analyzovaná látka homogenní (např. lak, lepidlo, polymer, vlákno, fotografická emulze a další) je pravděpodobné, že tato látka nebo látka velmi příbuzná bude v některé z databází nalezena. Software přístroje nabídne spektra několika příbuzných látek spolu s procentuálním vyjádřením, nakolik se spektra jednotlivých standardů shodují s naměřeným spektrem neznámé látky (100 % je naprostá shoda čili nalezení identického spektra).

Jestliže však analyzujeme heterogenní směs (např. barevnou vrstvu, která obvykle obsahuje pojivo, směs několika pigmentů, degradační produkty pojiva, případně i konzervační látky aplikované v minulosti), musíme k automatickému vyhledávání přistoupit s vědomím, že tento krok k interpretaci spektra může pouze přispět (ale také nemusí). V každém případě je třeba spektrum nejdříve vyčistit od nežádoucích (nepravých) pásů, jakým je např. pás charakteristický pro CO_2 , a ujistit se, že rozsah naměřeného spektra je stejný jako rozsah komparační databáze standardů.

Interpretace spektra podle vlnových délek (respektive vlnočtů) typických pro absorpce určitých vazeb nebo funkčních skupin v molekule v tomto případě (spektrum neznámé směsi) nemůže být postačující, avšak přítomnost výrazných pásů, charakteristických pro některé funkční skupiny, je jistě návodná.

a) Vyhledávač v naměřeném spektru nabídne několik spekter. Může se však stát, že některé nabízené sloučeniny logicky nepřicházejí v úvahu (např. při analýze laku software nabízí léčivo), některé nabízené látky mají sice malou procentuální shodu, ale logicky by ve spektru přítomny být mohly a nemají žádné významné absorpční pásy mimo ty, které naměřené spektrum obsahuje. V takovém případě je možné pokračovat odečtením spektra takové látky od spektra naměřeného a dále analyzovat jejich rozdíly.

b) V naměřeném spektru je evidentně přítomna konkrétní látka, ale kromě jejího spektra obsahuje naměřené spektrum ještě řadu dalších absorpčních pásů. V tomto případě lze postupovat stejně jako v předchozím případě abstrakcí, anebo vyhledávat v databázích pouze konkrétní absorpční pásy v určitých intervalech vlnočtů. Na základě zkušenosti je možné spekulovat a zkusit porovnání i se spektry konkrétních látek, které by se v daném díle logicky vyskytovat mohly. Pokud však nastane situace, že i přes velkou shodu se některý z výrazných pásů spektra spekulativní látky v naměřeném spektru nevyskytuje, pak je tato spekulace mylná a od takové hypotézy je nutno upustit.

Jelikož řada vibračních pásů látek se ve FTIR spektrech překrývá³⁷, je vhodné k identifikaci využívat především ty pásy, které se vyskytují mimo běžné oblasti spektrálních pásů, bez ohledu na jejich intenzitu. K identifikaci hliníkokřemičitanů tak velmi vhodně přispívá dvojice až trojice velmi slabých vibračních pásů³⁸ při vlnočtech v okolí 3600 cm⁻¹. Uhlíčitany vykazují sice velmi malé ale velmi dobře postřehnutelný overton v okolí 2500 cm⁻¹, který lze využít i pro vzájemné rozlišení jednotlivých typů uhličitanů (např. uhličitan vápenatý ~2560 cm⁻¹ a uhličitan barnatý ~2450 cm⁻¹). Při vzájemném rozlišení křídý (uhličitan vápenatý) a olovnaté běloby (uhličitan/hydroxid olovnatý), jejichž majoritní široký vibrační pás leží ve stejné oblasti vlnočtů v okolí 1400 cm⁻¹, je rozhodující viditelnost velmi úzkých specifických pásů – křída (~870 cm⁻¹) a olovnatá běloba (~660 cm⁻¹ a ~3530 cm⁻¹). Velmi často bývají obě běloby součástí těžce barevné vrstvy, díky těmto úzkým pásům je však jejich identifikace velmi snadná. Obdobně v případě boloňské křídý (sádra) jsou pro její identifikaci nejčastěji využívány vibrační pásy krystalové vody při vlnočtech ~3530 cm⁻¹ a ~3400 cm⁻¹. Pruská modř (hexakvanoželeznatan železitý) vykazuje majoritní vibrační pás v oblasti kolem 2100 cm⁻¹ (příslušející vibraci kyano skupiny), kde žádné další látky neabsorbují.

K identifikaci látek lze využít nejen vyhodnocení přítomných vibračních pásů, ale také naopak jejich nepřítomnost. Běloba lithopon³⁹ představuje směs síranu barnatého (barytová běloba) a sulfidu zinečnatého. Ve FTIR spektrech je tak velmi obtížné rozlišit, zdali se jedná o bělobu lithopon či čistou barytovou bělobu, jelikož sulfid zinečnatý neabsorbuje infračervené záření⁴⁰. Byla-li však barevná vrstva pojena olejem, pak jsou velmi často v příslušných FTIR spektrech přítomny stearáty, degradační produkty oleje, které vznikají dlouhodobým působením oleje na ionty těžších kovů, nejčastěji vápenatých, olovnatých a zinečnatých. Přítomnost stearátu zinečnatého by tak měla potvrdit či vyvrátit přítomnost běloby lithopon⁴¹. Stearát

zinečnatý však může vznikat také v případě přítomnosti zinkové běloby (oxid zinečnatý⁴²). V tomto případě by však ve FTIR spektru dané barevné vrstvy měl být patrný nárůst základní linie v oblasti vlnočtů pod 800 cm⁻¹, který indikuje přítomnost látek na bázi oxidů, které absorbují infračervené záření při mnohem nižších vlnočtech⁴³. V těchto případech je výhodnější zvolit metodu Ramanovy spektrometrie, která je určena především pro identifikaci anorganických látek, a která velmi snadno rozliší jednotlivé přítomné běloby (včetně barytové běloby a běloby lithopon).

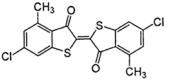
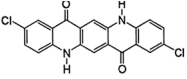
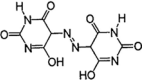
Metoda FTIR spektrometrie je vhodnější pro organické materiály, především pak pro identifikaci pojiv. Obdobně i v tomto případě slouží k identifikaci nejen přítomnost vibračních pásů daného pojiva, ale často také přítomnost jejich degradačních produktů. Degradačními produkty oleje bývají velmi často stearáty, oleáty a dále pak šťavelany (oxaláty) iontů těžších kovů. Oxaláty vznikají nejčastěji na nástěnných malbách, omítkách či na kamenných sochách, a to především ve formě oxalátu vápenatého. V přítomnosti olovnaté běloby vznikají v barevných vrstvách pojených olejem či mastnou temperou stearáty olovnaté, v přítomnosti křídý pak i stearáty vápenaté. V řadě případů jsou ve FTIR spektrech identifikovány pouze stearáty a oxaláty, které jsou jedinými markery původního pojiva barevné vrstvy. Stearáty i oxaláty vykazují vibrační pásy v oblasti vlnočtů 1610–1370 cm⁻¹, oxalát však lze bezpečně identifikovat přítomností úzkého pásu ~1320 cm⁻¹, stearáty podobně jako vosky obsahují i velmi úzké intenzivní vibrační pásy příslušející C-H vazbám v oblasti 2280–2300 cm⁻¹.

Nejen pozice vibračních pásů, ale také jejich tvar může pomoci s vyhodnocováním FTIR spekter. V řadě vrstev souvrství polychromie či jiných nátěrových systémů bývají obsaženy také terpenické pryskyřice, často pak i společně s olejem ve formě olejopryskyřičných nátěrů. V příslušných FTIR spektrech se však uplatní i spektrální pásy charakteristické pro přítomné pigmenty a plniva. Oleje i pryskyřice mají spektrální pásy karbonylu ve stejné oblasti kolem 1750 cm⁻¹, ale tvar vibračních pásů jejich C-H vazeb v oblasti 2280–2300 cm⁻¹ se liší⁴⁴.

Příprava a analýza modelových vzorků moderních pigmentů

Možnosti analýzy moderních pigmentů metodami molekulární spektrometrie byly zjišťovány na souboru 56 modelových vzorků směsí pigmentu, běloby a pojiva. Pigmenty byly vybrány tak, aby byly zastoupeny jak minerální pigmenty (přírodní i syntetické), tak moderní organická barviva. Jako běloby byly vybrány ty nejběžnější – křída plavená, zinková běloba a olovnatá běloba.⁴⁵ Specifikace všech použitých pigmentů je uvedena v tabulce 2. Pojivem pak byly lněný olej rafinovaný (polymerovaný, HB-LAK, s. r. o.) a akrylátová disperze Acrykleber 498 HV Lascaux (Kremer Pigmente GmbH & Co.KG, 81002). Pro každý pigment byla vytvořena sada osmi směsí dle vzoru: 1) pigment + pojivo, 2) pigment + křída + pojivo, 3) pigment + zinková běloba + pojivo a 4) pigment + olovnatá běloba + pojivo. Jednotlivé pigmenty a běloby byly nejprve dispergovány či rozetřeny v daném pojivu a poté smíchány do požadovaných směsí v poměru cca 1 : 1. Takto připravené směsi byly skleněnou tyčinkou nanášeny na skleněné podložní sklíčko a za laboratorních podmínek ponechány k vyschnutí po dobu tří týdnů.

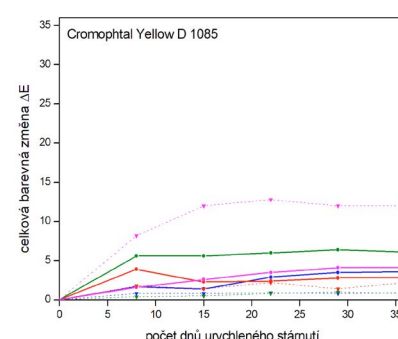
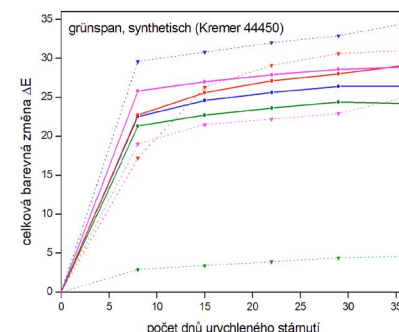
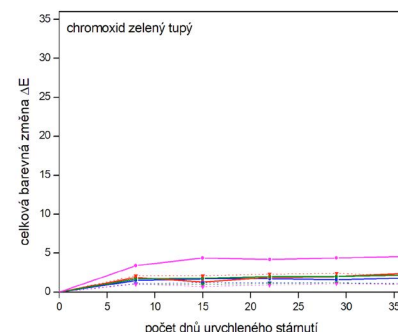
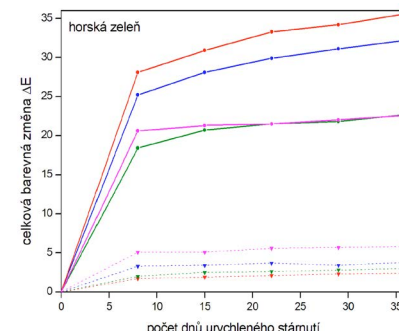
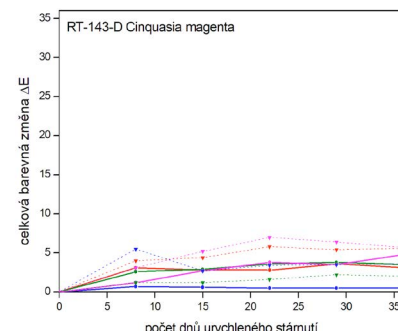
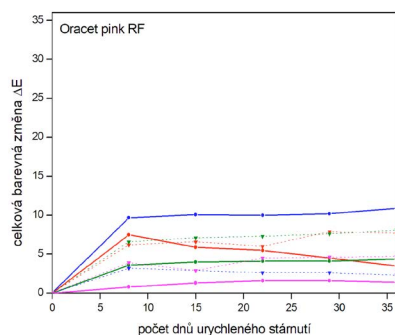
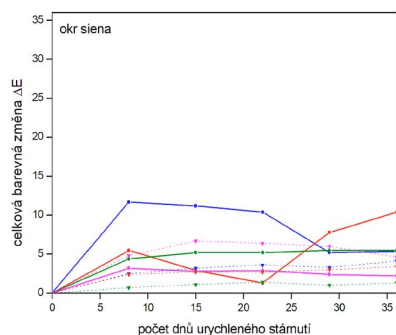
Tabulka 2: Přehled pigmentů a bělob, použitých pro tvorbu modelových vzorků.

název	složení	barva	označení	číslo CAS	chemická struktura
pigmenty a barviva					
okr Siena (NTM)	hlinitokřemičitany oxidy železa	hnědá	PBr7; C.I. 77491	CAS 12713-03-0	
Oracet pink RF (Ciba)	thioindigo	fialová	PR181; C.I. 73360	CAS 2379-74-0	
RT-143-D Cinquasia magenta (Ciba)	quinacridone	fialová	PR202; C.I. 73907	CAS 3089-17-6	
horská zeleň 2018 (AVU)	malachit (uhlíčitán/hydroxid měďnatý)	zelená	PG39; C.I. 77492	CAS 12069-69-1	
chromoxid zelený tupý (AVU)	oxid chromitý	zelená	PG17; C.I. 77288	CAS 1308-38-9	
grünspan, synthetisch (Kremer 44450)	syntetická měděnka (octan/hydroxid měďnatý)	modrá	PG20; C.I. 77408	CAS 6046-93-1	
Cromophtal Yellow D 1085 (BASF)	pyrimidin azo skupina komplex niklu	žlutá	PY150; C.I. 12764	CAS 68511-62-6 CAS 25157-64-6	
běloby					
plavená křída (AVU)	uhlíčitán vápenatý (příměs hořčíku)	bílá	PW18; C.I. 77220	CAS 471-34-1 CAS 471-34-1	
zinková běloba (AVU)	oxid zinečnatý	bílá	PW4; C.I. 77947	CAS 1314-13-2 CAS 91315-44-5	
olovnatá běloba (výroba AVU)	hydroxid, uhlíčitán olovnatý	bílá	PW1; C.I. 77597	CAS 598-63-0 CAS 1319-46-6	

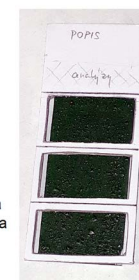
Samostatné pigmenty, běloby, obě pojiva⁴⁶ a všechny modelové vzorky byly analyzovány oběma metodami molekulární spektrometrie. FTIR spektrometrie probíhala na FTIR spektrometru Nicolet iZ10 (Thermo Scientific, USA) technikou makro-ATR (ATR krystal – diamant), s DTGS detektorem a rozlišením 4 cm⁻¹, rozsahem vlnočtů 525–4000 cm⁻¹ a počtem scanů 32. Průměr měřeného bodu byl přibližně 2 mm. Ramanská spektra byla měřena na Ramanově mikroskopu Nicolet DXR2 (Thermo Scientific, USA) s CCD detektorem a budicími lasery 532 nm a 785 nm, za použití 50x objektivu, full range mřížky o rozsahu 50–3380 cm⁻¹, rozlišení ~5 cm⁻¹ a velikosti a typu apertury 25 μm pinhole. Výkon laserů byl dle potřeby nastavován v rozsazích 0,1–10 mW pro laser 532 nm a 0,1–40 mW pro laser 785 nm. Doba jednoho pulzu se pohybovala v rozmezí 0,5–15 s a počet scanů v rozsahu 1–1000. Průměr měřeného bodu se pohyboval kolem 1 μm.

Pro ověření možnosti identifikace pigmentů v barevných vrstvách historických předmětů, byly modelové vzorky také urychleně stárnuty. Urychlené stárnutí probíhalo v klimatické komoře Binder MKF 240 v laboratoři SVÚOM, s. r. o. v Praze při teplotě 55 °C a relativní vlhkosti 50 % po dobu 36 dní. Celková barevná změna modelových vzorků byla kontrolována jak během stárnutí, tak i po jeho ukončení. Kolorimetrická měření byla provedena na kolorimetru X-Rite RM 200 QC (X-Rite Pantone, USA) vždy ve třech místech a v každém místě jako průměr ze 3 měření za podmínek: denní světlo (D65), 10° úhel měření, vyhodnocení v hodnotách CIE Lab⁴⁷ a výpočet celkové barevné změny dle rovnice⁴⁸

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} = \sqrt{(L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2}.$$



- pigment + olej
- pigment + olej + křída
- pigment + olej + zinková běloba
- pigment + olej + olovnatá běloba
- pigment + akrylát
- pigment + akrylát + křída
- pigment + akrylát + zinková běloba
- pigment + akrylát + olovnatá běloba



Obr. 11: Záznamy celkových barevných změn modelových vzorků během urychleného stárnutí při teplotě 55 °C a relativní vlhkosti 50 % po dobu 36 dní. Vpravo dole popis a ukázka papírové šablony využívané pro kolorimetrická měření.

Celková barevná změna modelových vzorků tak byla vztahována k hodnotám L^* , a^* a b^* , získaných před urychleným stárnutím (hodnoty L^*_{t1} , a^*_{t1} a b^*_{t1}). Aby kolorimetrická měření probíhala vždy v podobných místech, byla vytvořena papírová šablona se třemi otvory, která se přikládala na modelový vzorek a vymezovala tak měřený prostor. Časovou změnu celkové barevnosti⁴⁹ modelových vzorků jednotlivých pigmentů znázorňuje Obr. 11. Dle předpokladu u chromoxidu zeleného k téměř žádné barevné změně nedošlo, ostatní minerální zeleně však degradovaly výrazněji. Modelové vzorky horské zeleně (malachit) spojené akrylátem zůstaly barevně téměř nezměněny, vzorky spojené olejem však dosahovaly celkové barevné změny v rozmezí $\Delta E \sim 20\text{--}35$. Obdobná celková barevná změna nastala i u modelových vzorků s obsahem měděnky (zeleň grünschan), vyjma směsi se zinkovou bělobou, spojenou akrylátovou disperzí.

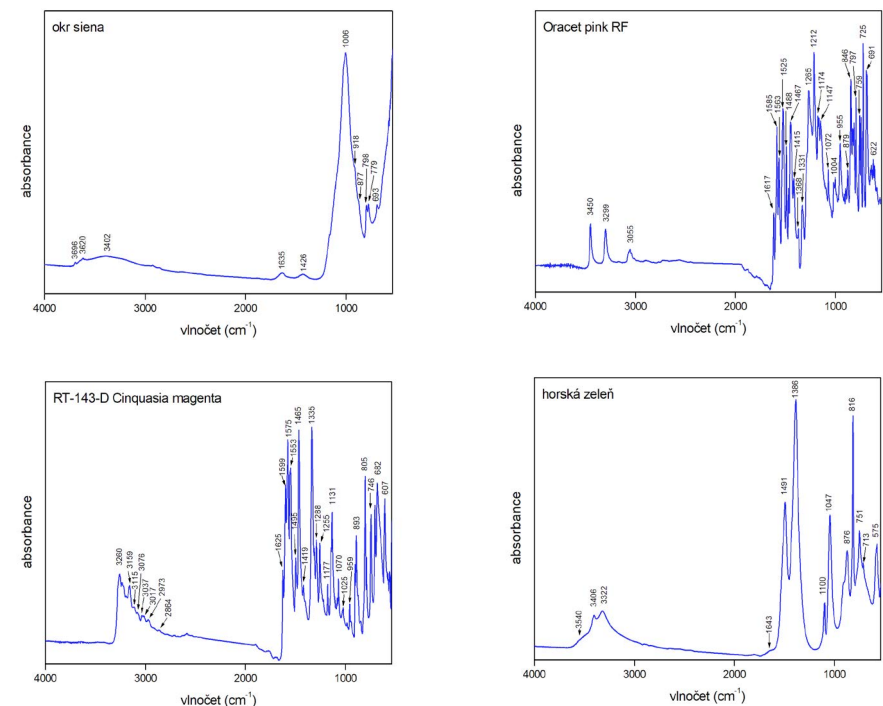
Horská zeleň (malachit), je-li pojena olejem, vlivem vlhka a tepla tmavne, stejně tak jako zeleň grünschan (syntetická měděnka), u níž dodavatel (Kremer Pigmente) přímo doporučuje, aby byla zeleň pojena terpenickou pryskyřicí⁵⁰ a nebyla pojena čistým olejem. Zeleň grünschan dále tmavne v přítomnosti sulfidů⁵¹ (tvoří černé sulfidy mědi). Ostatní pigmenty a barviva nepřesáhly celkovou barevnou změnu o hodnotě $\Delta E \sim 10$, přičemž syntetická organická barviva Cinquasia magenta a Cromophthal Yellow D 1085 nepřesáhly hodnotu $\Delta E \sim 5$, vyjma směsi barviva Cromophthal Yellow D 1085 s olovnatou bělobou v akrylovém pojivu ($\Delta E \sim 10$).

Infračervená spektrometrie

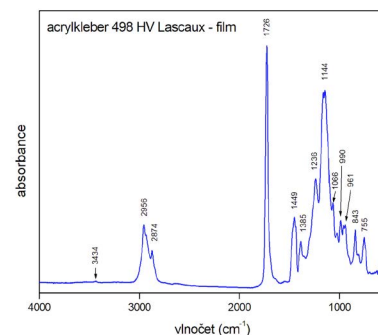
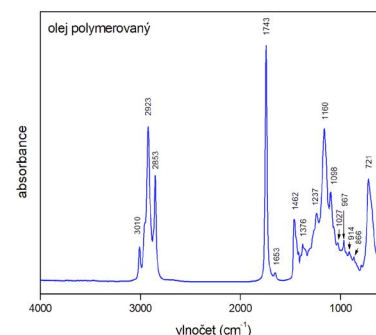
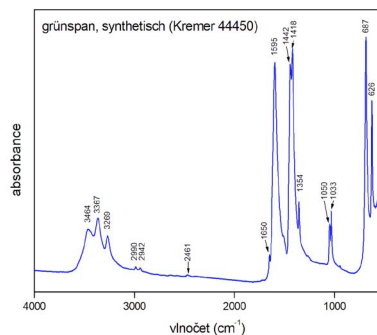
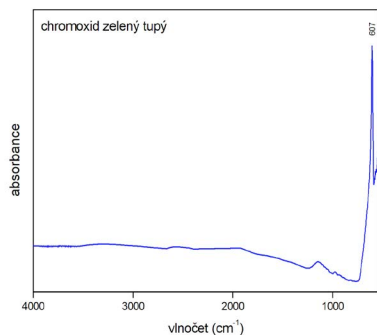
FTIR spektra všech sedmi vybraných pigmentů jsou uvedena na Obr. 12. Ve FTIR spektru chromoxidu je patrný pouze jeden ostrý vibrační pás při vlnočtu 607 cm^{-1} a rostoucí základní linie pod 800 cm^{-1} , odpovídající vibračním pásům oxidů při nižších vlnočtech než byl měřený rozsah. Obdobně hliníkokřemičitý okr siena obsahuje ve svém FTIR spektru nárůst základní linie pod 800 cm^{-1} (pravděpodobně oxidy železa) a dále vykazuje majoritní vibrační pás skupiny Si-O-Si při vlnočtu 1006 cm^{-1} , dvojici úzkých pásů v oblasti $770\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ a také tzv. korunku pásů při vlnočtech nad 3600 cm^{-1} . Ostatní pigmenty vykazují ve svých FTIR spektrech řadu vibračních pásů jak v oblasti pod 1800 cm^{-1} , tak při vyšších vlnočtech nad 3000 cm^{-1} (viz Obr. 12), nejbohatší jsou pak spektra organických barviv Oracet pink RF (thioindigo), RT-143-D Cinquasia magenta (quinacridone) a Cromophthal Yellow D 1085 (azobarvivo v komplexu s niklem).

Ve FTIR spektrech modelových vzorků před i po urychleném stárnutí byly hledány specifické vibrační pásy, příslušející danému pigmentu či barvivu, které nejsou překryty vibračními pásy pojiv a bělob a podle nichž lze daný pigment ve směsi identifikovat. FTIR spektra samotných pojiv jsou zobrazena na Obr. 13. FTIR spektra oleje i akrylátu obsahují obdobné vibrační pásy, neboť v obou případech se jedná o organické polymery složené z uhlíkatých řetězců,

bohatých na karbonylové skupiny (C=O), jejichž majoritní vibrační pás karbonylu odpovídá vlnočtu 1743 cm^{-1} (olej) a 1726 cm^{-1} (akrylát). V případě oleje jsou majoritní i vibrační pásy C-H vazeb v oblasti $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$. FTIR spektra jednotlivých bělob jsou uvedena na Obr. 14. Zinková běloba v měřeném rozsahu vlnočtů nevykazuje žádnou specifickou vibraci, ve svém FTIR spektru obsahuje pouze rostoucí základní linii pod 800 cm^{-1} , ostatní nerovnosti základní linie jsou pouze příspěvkem odezvy samotného ATR krystalu a jsou součástí šumu pozadí, které bylo mnohonásobně zvětšeno při normalizaci spektra. Křída i olovnatá běloba obsahují uhličitánové anionty, jejichž majoritní spektrální pás odpovídá vlnočtům okolo 1390 cm^{-1} . Křída obsahuje navíc čtyři ostré pásy, které lze využít k její identifikaci: je to především pás $\sim 872\text{ cm}^{-1}$, a dále pásy $\sim 712\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1796\text{ cm}^{-1}$ a $\sim 2513\text{ cm}^{-1}$. FTIR spektrum olovnaté běloby je na vibrační pásy bohatší, signifikantní jsou především pásy $\sim 656\text{ cm}^{-1}$, $\sim 762\text{ cm}^{-1}$, $\sim 837\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1013\text{ cm}^{-1}$ a $\sim 3534\text{ cm}^{-1}$.

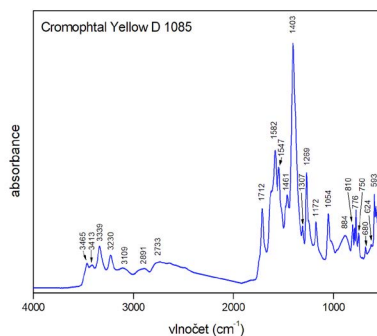


Obr. 12: FTIR spektra čistých pigmentů, využitých pro přípravu modelových vzorků. Spektra byla normalizována. Ve spektrech jsou zobrazeny i vlnočty maxim jednotlivých vibračních pásů.

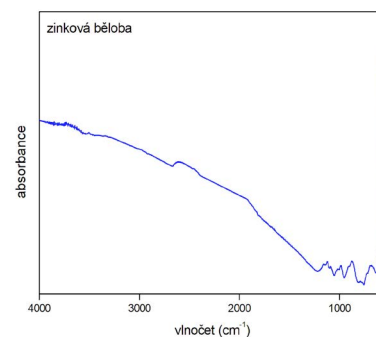
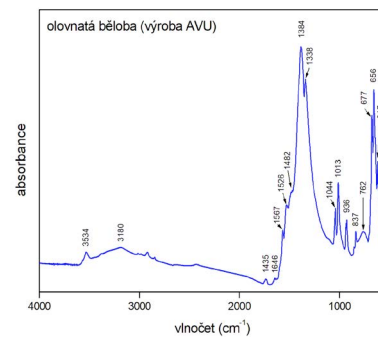
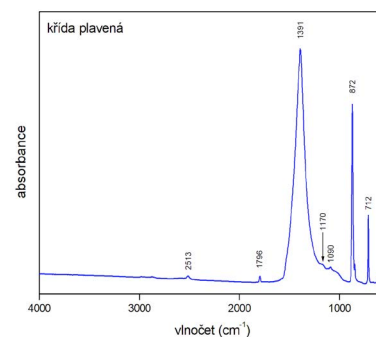


Obr. 12: pokračování

Obr. 13: FTIR spektra pojiv, využitých pro přípravu modelových vzorků. Spektra byla normalizována. Ve spektrech jsou zobrazeny i vlnočty maxim jednotlivých vibračních pásů.

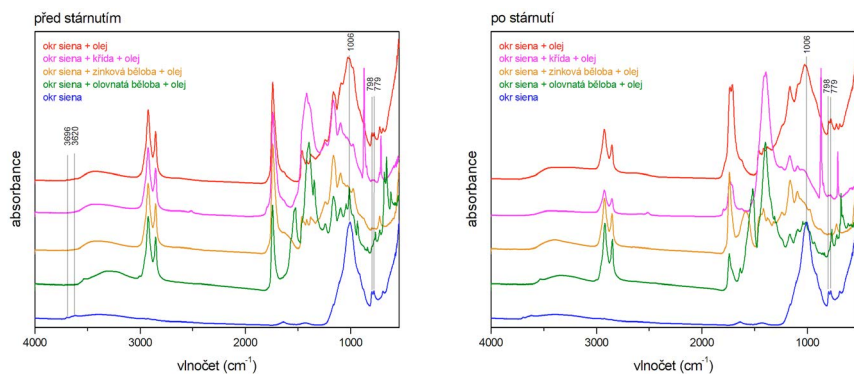


Minerální pigment okru siena byl dobře identifikovatelný pouze ve směsi s olejem bez přídavku bělob. Ve FTIR spektru této směsi (jak před urychleným stárnutím, tak i po něm) bylo možné identifikovat vibrační pásy $\sim 1006\text{ cm}^{-1}$, $\sim 798\text{ cm}^{-1}$ a $\sim 779\text{ cm}^{-1}$. V oblasti nad 3600 cm^{-1} byly vibrační pásy tzv. korunky téměř nepostřehnutelné. V případě FTIR spekter olejových směsí okru s bělobami byly dominantnější spektrální pásy pojiva a bělob. Došlo zde pouze k navýšení vibračních pásů oleje v oblasti kolem 1000 cm^{-1} .



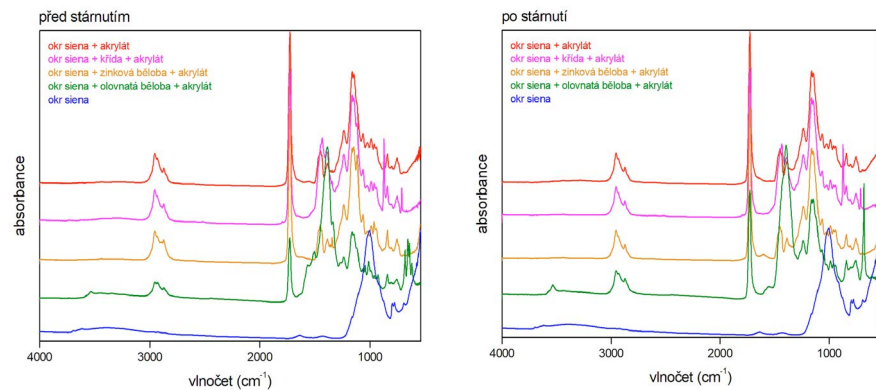
Obr. 14: FTIR spektra bělob, využitých pro přípravu modelových vzorků. Spektra byla normalizována. Ve spektrech jsou zobrazeny i vlnočty maxim jednotlivých vibračních pásů. FTIR spektrum zinkové běloby (oxid zinečnatý) zobrazuje pouze odezvu pozadí. Oxid zinečnatý absorbuje infračervené záření při nižších vlnočtech, než byl měřený rozsah vlnočtů. Ve spektru je patrný pouze nárůst pozadí v oblasti pod 800 cm^{-1} .

U směsi okru s křídou a zinkovou bělobou byly patrný i velmi málo intenzivní vibrační pásy okru při vlnočtech $\sim 798\text{ cm}^{-1}$ a $\sim 779\text{ cm}^{-1}$. Ještě obtížnější byla identifikace pigmentu v modelových vzorcích okru s bělobami pojených olejem po urychleném stárnutí. Vibrační pásy $\sim 798\text{ cm}^{-1}$ a $\sim 779\text{ cm}^{-1}$ byly patrný pouze ve směsi s křídou. Ve směsi se zinkovou bělobou, stejně tak jako ve směsi s olovnatou bělobou, jsou v oblasti mezi $1480\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$ navíc přítomny spektrální pásy degradačních produktů oleje a spektrální pásy C-H vazeb v oblasti $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ jsou intenzivnější než u směsi s křídou. Vibrační pás karbonylu při vlnočtu $\sim 1743\text{ cm}^{-1}$ je mnohem nižší ve směsích se všemi bělobami. Jednotlivá FTIR spektra modelových vzorků s okrem siena, pojených olejem, jsou uvedena na Obr. 15.



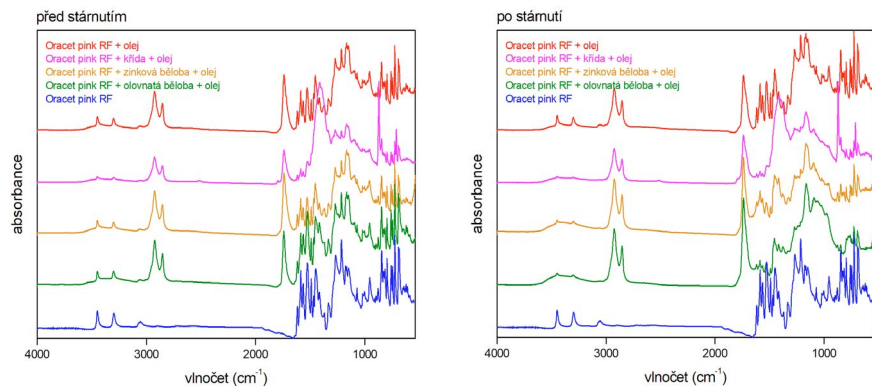
Obr. 15: FTIR spektra pigmentu okru siena (modrá linie) a jeho modelových vzorků v oleji před (vlevo) a po urychleném stárnutí (vpravo).

FTIR spektra modelových vzorků okru siena, pojené akrylovým pojivem, jsou zobrazena na Obr. 16. V tomto případě byla identifikace okru v modelových vzorcích téměř nemožná. FTIR spektra modelových vzorků obsahují pouze spektrální pásy příslušející akrylovému pojivu a bělobám. V žádném případě nedošlo ani k navýšení vibračních pásů akrylu v okolí 1000 cm^{-1} . Ani po urychleném stárnutí akrylových vzorků nebylo možné okru v tomto hmotnostním zastoupení identifikovat.

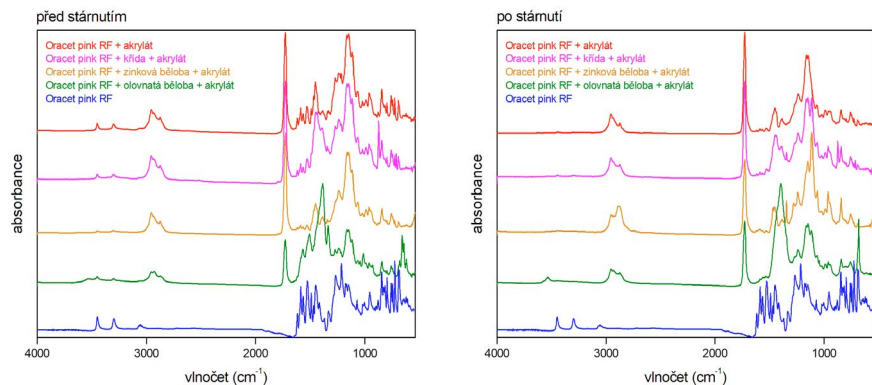


Obr. 16: FTIR spektra pigmentu okru siena (modrá linie) a jeho modelových vzorků v akrylátovém pojivu před (vlevo) a po urychleném stárnutí (vpravo).

Ostatní pigmenty a organická barviva bylo možné identifikovat ve všech typech modelových vzorků, a to jak v čerstvě připravených, tak v urychleně stárnutých. Na Obr. 17 je ukázka FTIR spekter modelových vzorků s barvivem Oracet pink RF, pojených olejem. Ve všech modelových vzorcích byly identifikovány všechny vibrační pásy barviva Oracet pink RF (viz Obr. 12), i když v různých intenzitách; nižší intenzity pásů vykazovaly především vzorky urychleně stárnuté. Nejnižší intenzitu spektrálních pásů barviva Oracet pink RF vykazuje FTIR spektrum směsi barviva a křídly, jejichž vibrační pásy jsou ve spektru majoritní a potlačují pásy barviva. Obdobné chování bychom mohli předpokládat i u modelových vzorků s olovnatou bělobou, ale její vibrační pásy se ve spektrech neprojevily. Modelové vzorky barviva Oracet pink RF, pojené akrylovým pojivem, vykazují obdobné chování. Barvivo je lépe identifikovatelné v čerstvých vzorcích, ale je možné je identifikovat i u urychleně stárnutých vzorků, především v oblastech vlnočtů mimo vibrační pásy akrylátového pojiva (viz Obr. 13), v oblastech $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, $1500\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ a v oblasti otisků prstů pod 800 cm^{-1} . V tomto případě se ve spektrech projeví i pásy příslušející křídě a olovnaté bělobě (viz Obr. 14)⁵². U urychleně stárnutých vzorků jsou vibrační pásy barviva Oracet pink RP opět málo intenzivní. FTIR spektra modelových vzorků barviva Oracet pink RF, pojených akrylátovým pojivem, jsou uvedena na Obr. 18.



Obr. 17: FTIR spektra pigmentu Oracet pink RF od firmy Ciba (modrá linie) a jeho modelových vzorků v oleji před (vlevo) a po urychleném stárnutí (vpravo).



Obr. 18: FTIR spektra pigmentu Oracet pink RF od firmy Ciba (modrá linie) a jeho modelových vzorků v akrylátovém pojivu před (vlevo) a po urychleném stárnutí (vpravo).

Ostatní barviva a pigmenty se chovají obdobně jako barvivo Oracet pink RF. Ve všech jejich modelových vzorcích byly nalezeny signifikantní spektrální pásy daného barviva či pigmentu. Barvivo RT-143-D Cinquasia magenta tak lze identifikovat ve všech směsích pomocí vibračních pásů v oblastech vlnočtů 3000–3300 cm⁻¹, 1550–1650 cm⁻¹ a v oblasti otisků prstů pod 900 cm⁻¹ (viz Obr. 12). V modelových vzorcích pojených akrylovým pojivem byly tyto pásy barviva méně intenzivní a více se projevíly spektrální pásy samotného pojiva, křídly a olovnaté běloby.

Řadu spektrálních pásů příslušejících minerální horské zeleni (viz Obr. 12) překrývají spektrální pásy bělob⁵³, k identifikaci zeleně však lze využít pásy o vlnočtech 3406 cm⁻¹, 3322 cm⁻¹, 816 cm⁻¹ a 575 cm⁻¹. U stárnutých vzorků pojených olejem byly identifikovány i degradační produkty oleje⁵⁴, především pak ve směsi s olovnatou bělobou a se zinkovou bělobou. Větší degradaci odpovídá i celková barevná změna olejových modelových vzorků po urychleném stárnutí (viz Obr. 11). Obdobně jako u ostatních pigmentů, v modelových vzorcích pojených akrylovou pryskyřicí jsou majoritní spektrální pásy pojiva, horskou zeleň pak lze identifikovat především pomocí pásů 816 cm⁻¹ a 575 cm⁻¹.

Zeleň chromoxid (oxid chromitý) vykazuje ve FTIR spektru jediný výrazný spektrální pás při vlnočtu 607 cm⁻¹ (viz Obr. 12) na rostoucí základní linii při vlnočtech pod 800 cm⁻¹. Tato kombinace spektrálního pásu s rostoucí základní linií se projevila dvěma širokými spektrálními pásy při vlnočtech ~610 cm⁻¹ a ~550 cm⁻¹, které byly identifikovány ve všech modelových vzorcích s chromoxidem pojených oběma typy pojiv, majoritními byly ve vzorcích pojených olejem. Pro analýzu neznámého vzorku není metoda FTIR spektrometrie v daném rozsahu vlnočtů schopná specifické identifikace tohoto oxidu, jelikož podobné (ne však stejné) spektrální chování má většina oxidů.

Syntetická minerální zeleň grünsan (měděnka) vykazuje ve FTIR spektrometrii bohaté spektrum (viz Obr. 12), přičemž k její identifikaci v modelových vzorcích přispěly především spektrální pásy 3464 cm⁻¹, 3367 cm⁻¹, 3269 cm⁻¹, 1354 cm⁻¹, 1050 cm⁻¹, 1030 cm⁻¹, 687 cm⁻¹ a 626 cm⁻¹. Nejintenzivnější pásy (1595 cm⁻¹ a dva pásy kolem 1430 cm⁻¹) zeleně jsou u modelových vzorků pojených olejem překryty majoritními pásy křídly a olovnaté běloby (v oblasti kolem 1430 cm⁻¹) či pásy jejich nebo zinečnatých degradačních produktů s olejem (v oblasti 1550–1650 cm⁻¹). Ačkoliv během urychleného stárnutí modelových vzorků zeleně grünsan došlo k velmi výrazné barevné změně (viz Obr. 11), ve FTIR spektrech zůstaly pozice spektrálních pásů zeleně nezměněny. Ve FTIR spektrech však přibýly pásy degradačních produktů zeleně a pojiv (jak oleje, tak i akrylové disperze)⁵⁵.

Žluté metalické komplexní organické barvivo Cromophtal Yellow D 1085 má ve svém FTIR spektru řadu spektrálních pásů (viz Obr. 12), které lze nalézt i ve spektrech modelových vzorků. Jelikož nejintenzivnější pás při vlnočtu 1403 cm⁻¹ je v přítomnosti křídly a olovnaté běloby překryt pásem uhličitanů, za signifikantní pásy barviva lze považovat vibrační pásy v oblastech 3000–3500 cm⁻¹, 1500–1650 cm⁻¹, 550–850 cm⁻¹ (oblast otisků prstů) a pás

1307 cm^{-1} . Tyto pásy byly nalezeny ve FTIR spektrech všech modelových vzorků bez ohledu na použité pojivo a stupeň degradace.

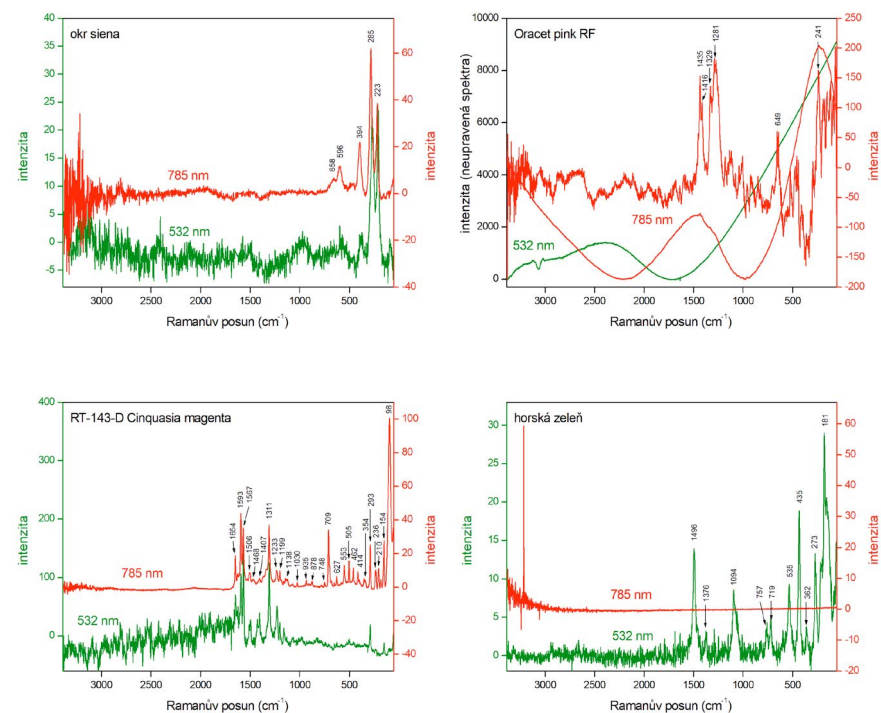
Ramanova spektrometrie

V případě Ramanovy mikroskopie je parsek budicího laseru fokusován na kruhovou plochu o průměru $\sim 1 \mu\text{m}$.⁵⁶ Je tedy možné jej fokusovat na jednotlivá zrna pigmentů či plochy se zahuštěným barvivem. Výsledná Ramanova spektra pak většinou nebyvají zatížena spektrálními pásy dalších příměsí a samotný pigment či barvivo jsou identifikovány zvláště jako chemické individuum. Aby analyzovaná látka poskytovala Ramanův signál, musí být polarizovatelná (viz poznámka²) a podmínky měření na Ramanově spektrometru musí být optimalizovány. Pro získání nejlepšího Ramanova signálu daného analytu je důležitá především kombinace energie budicího laseru, doby a počtu opakování jednoho pulzu a také plošné uspořádání měřeného vzorku. Proto byly jednotlivé pigmenty a běloby umístěny na kovovou dobře reflektující podložku a byly rozváleny. Pojiva byla analyzována ve formě tenkých filmů, nanesených na kovovou reflektující podložku. Jednotlivá Ramanová spektra⁵⁷ čistých látek pro dva typy budících laserů o vlnových délkách 532 nm (tzv. zelený laser) a 785 nm (tzv. červený laser) jsou uvedena na Obr. 19 (pigmenty a barviva), Obr. 20 (pojiva) a spektra bělob zobrazuje Obr. 21.

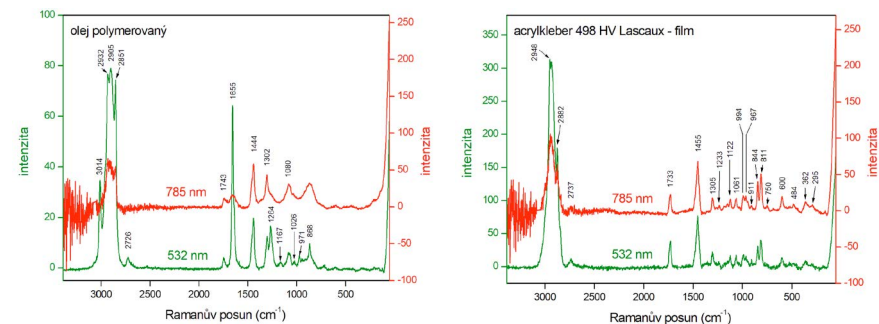
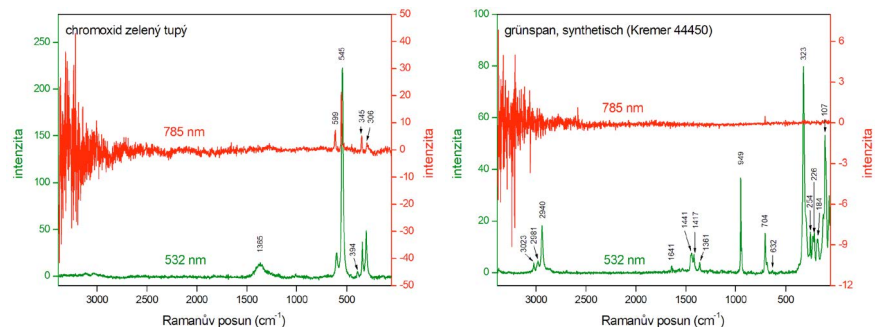
Dle předpokladu zelené minerální pigmenty vykazují intenzivnější Ramanské pásy po excitaci tzv. zeleným laserem (532 nm), který má mnohem vyšší energii než laser o vlnové délce v blízké infračervené oblasti (785 nm). V případě horské zeleně a syntetické měděnky (pigment grünspar) byl Ramanův signál získán pouze při použití laseru 532 nm. U pigmentu grünspar musel být výkon laseru nižší (1–2 mW), naopak pro získání kvalitních spekter horské zeleně (syntetický malachit) bylo třeba vyšší energie budicího laseru (výkon do 3 mW s delší dobou excitace ~ 15 s a dvojnásobnou velikostí štěrbinu 50 μm , typ pinhole), která však ve směsi s pojivem způsobovala příliš vysokou fluorescenci pozadí či byl vzorek rovnou spalován. Zeleň chromoxid lze identifikovat oběma výše uvedenými typy laserů, intenzita spektrálních pásů je však řádově vyšší při excitaci laserem 532 nm.

Červená barviva a minerální pigment okru siena poskytovaly lepší Ramanský signál při použití energeticky slabšího laseru o vlnové délce 785 nm. V případě okru se výkon laseru 785 nm pohyboval kolem 10 mW (maximální výkon laseru je 40 mW), červené barvivo RT-143-D Cinquasia magenta poskytovalo nejkvalitnější Ramanský signál při maximálním výkonu laseru 785 nm (20–40 mW). Ramanova spektra červeného barviva Oracet pink RF byla zatížena neúměrně vysokým pozadím způsobeným fluorescencí samotného barviva, a to i při minimálním výkonu obou laserů (0,01 mW). Přes fluorescenci v případě excitace tzv. červeným laserem 785 nm bylo možné nalézt spektrální pásy barviva při Ramanském

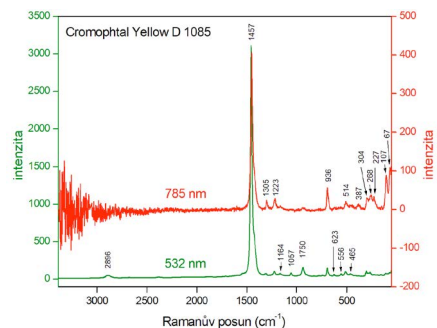
posunu 1436 cm^{-1} , 1416 cm^{-1} , 1329 cm^{-1} , 1281 cm^{-1} , 649 cm^{-1} a 241 cm^{-1} . Na Obr. 19 jsou uvedena samotná neupravená spektra barviva Oracet pink RF pro oba lasery při výkonech 0,1 mW (odezva byla řádově v jednotkách tisíců Ramanova signálu), a upravené⁵⁸ Ramanské spektrum pro laser 785 nm, které je velmi zašuměné. Metalické azobarvivo Cromophtal Yellow D 1085 vykazuje kvalitní Ramanská spektra po excitaci oběma lasery, přičemž v případě laseru 532 nm jsou viditelné i málo intenzivní pásy při Ramanském posunu 2896 cm^{-1} , 1057 cm^{-1} , 623 cm^{-1} , 556 cm^{-1} a 465 cm^{-1} . Oproti tomu při excitaci laserem 785 nm jsou intenzivnější pásy při Ramanském posunu pod 300 cm^{-1} .



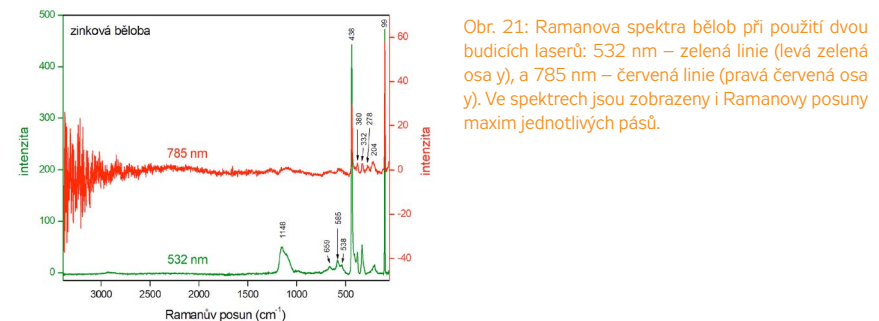
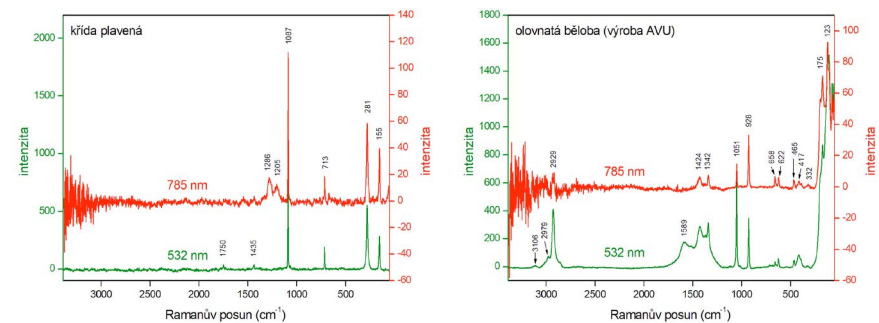
Obr. 19: Ramanova spektra čistých pigmentů při použití dvou budících laserů: 532 nm – zelená linie (levá zelená osa y), a 785 nm – červená linie (pravá červená osa y). Ve spektrech jsou zobrazeny i Ramanovy posuny maxim jednotlivých pásů.



Obr. 20: Ramanova spektra pojiv při použití dvou budících laserů: 532 nm – zelená linie (levá zelená osa y), a 785 nm – červená linie (pravá červená osa y). Ve spektrech jsou zobrazeny i Ramanovy posuny maxim jednotlivých pásů.



Obr. 19: pokračování



Obr. 21: Ramanova spektra bělob při použití dvou budících laserů: 532 nm – zelená linie (levá zelená osa y), a 785 nm – červená linie (pravá červená osa y). Ve spektrech jsou zobrazeny i Ramanovy posuny maxim jednotlivých pásů.

Obě pojiva vykazují bohatá Ramanská spektra při měření s oběma lasery, případně se liší pouze intenzitou některých spektrálních pásů (viz Obr. 20). Pokud nebylo ve vzorku nalezeno odkryté samostatné zrno pigmentu či barviva, byla měřena souvislá barevná plocha, v jejímž Ramanském spektru byly zahrnuty i spektrální pásy daného pojiva. Ramanská spektra bělob (viz Obr. 21) jsou chudší než spektra pojiv a poskytují obdobný Ramanův signál po excitaci laserem 532 nm i 785 nm. Pro vyvolání Ramanova signálu zinkové běloby (oxid zinečnatý) je potřeba maximálních výkonů obou laserů.

Většina analyzovaných pigmentů pro vyvolání Ramanova signálu vyžadovala mnohem nižší výkony laserů, proto zinková běloba neovlivnila identifikaci daných pigmentů a barviv

v modelových vzorcích⁵⁹. Křída byla, vedle pásů pojiva, jediným identifikovaným pigmentem v Ramanově spektru směsí křída s horskou zelení. Samotnou horskou zeleň se nepodařilo identifikovat v žádném z modelových vzorků.

V modelových vzorcích pojených olejem i akrylátem, a to jak čerstvých, tak po urychleném stárnutí, byla pod mikroskopem (objektiv 50×) hledána místa s odhalenými zrny samotných pigmentů a barviv. Pokud zrna nebyla nalezena, byla měřena barevná plocha s nejtmavším odstínem.

Pigment oker siena byl identifikován pouze na odkrytém zrně, a to jak při excitaci laserem 785 nm, tak i laserem 532 při nízkém výkonu, při krátké době expozice měřeného místa a s velkým množstvím scanů (až 200–1000). Identifikovány byly pásy 394 cm^{-1} , 285 cm^{-1} a 223 cm^{-1} (viz Obr. 19). U modelových vzorků pojených akrylovým pojivem byla spektra okru méně intenzivní, obsahovala i pásy akrylu, a ve všech modelových vzorcích s křídou (i olejových) byly navíc identifikovány i pásy křída 1087 cm^{-1} , 281 cm^{-1} a 155 cm^{-1} (viz Obr. 21).

V modelových vzorcích barviva Oracet pink RF bylo barvivo identifikováno pouze při excitaci 785 nm, při nejnižším výkonu laseru, a to pouze přes vysokou fluorescenci jako velmi málo intenzivní pásy (1435 cm^{-1} a 1329 cm^{-1}).

Červené organické barvivo RT-143-D Cinquasia magenta bylo identifikováno ve všech modelových vzorcích bez ohledu na použité pojivo a stupeň stárnutí. Po excitaci laserem 785 nm byly nalezeny všechny spektrální pásy barviva (viz Obr. 19), při použití laseru 532 nm vykazovalo barvivo vysokou fluorescenci, v níž byly pásy barviva⁶⁰ obsaženy s nízkou intenzitou vůči vysokému pozadí.

Horskou zeleň se naopak nepodařilo identifikovat v žádném z modelových vzorků⁶¹, ať už byly pojeny olejem či akrylovým pojivem. V Ramanově spektrech směsí pigmentů s křídou byly pro oba budící lasery nalezeny pouze spektrální pásy příslušející křídě, v řadě vzorků pak bylo identifikováno jen pojivo, lokálně pak i olovnatá běloba (ve směsích s olovnatou bělobou).

Minerální zeleň chromoxid byla identifikována ve všech modelových vzorcích při excitaci oběma lasery, přitom při použití laseru 532 nm byly spektrální pásy chromoxidu intenzivnější. Ve směsích s křídou byly nalezeny i její spektrální pásy.

V modelových vzorcích syntetické měděnky (pigment grüspan synthetisch) byl zelený pigment identifikován pouze při excitaci laserem 532 nm. V případě excitace laserem 785 nm byla ve směsi křída, pigmentu grüspan a oleje identifikována pouze křída. Naopak po excitaci laserem 532 nm byl pigment grüspan identifikován⁶² ve všech modelových vzorcích bez ohledu na použité pojivo a stupeň degradace. V Ramanově spektrech vzorků měděnky v akrylovém pojivu po urychleném stárnutí byly nalezeny i pásy samotného pojiva, lokálně pak byly identifikovány i jeho degradační produkty – acetáty.

Žluté metalické komplexní azobarvivo Cromophtal Yellow D 1085 bylo identifikováno ve všech modelových vzorcích bez ohledu na použité pojivo a stupeň degradace při excitaci oběma lasery, i tehdy, když nebylo analyzováno přímo odkryté samotné zrna barviva.

Shrnutí

Metoda FTIR spektrometrie je velmi rychlá, nevyžaduje žádnou úpravu optimálních podmínek měření a poskytuje signál téměř od všech látek v analyzované směsi. Toho lze využít pro prvotní orientační analýzu směsných vzorků. V příslušném FTIR spektru tak lze v ideálním případě identifikovat v jednom kroku pojivo barevné vrstvy, jeho degradační produkty a řadu pigmentů a plniv. Spektrální vibrační pásy organických barviv, která mívají vysokou kryvost a v barevné vrstvě jsou zastoupena pouze v malém množství, bývají však velmi často překryty vibračními pásy bělob a pojiv. Obsahuje-li FTIR spektrum zvýšenou základní linii v oblasti vlnočtů pod 800 cm^{-1} , lze předpokládat, že vrstva obsahuje pigmenty či plniva na bázi oxidů a měla by být analyzována i na Ramanově spektrometru či na FTIR spektrometru, který umožní analýzu při nižších vlnočtech (tedy v oblasti blízkého infračerveného záření). V případě testovaných zelených minerálních pigmentů byla metoda FTIR spektrometrie jedinou metodou, která byla schopná identifikovat horskou zeleň v modelových vzorcích směsí s bělobami a pojivem.

Ramanovou mikroskopií se podařilo identifikovat v modelových vzorcích všechny pigmenty a barviva, vyjma horské zeleně. Kvalitnější Ramanova spektra pigmentů či barviv poskytly vzorky, které byly planární a v nichž byla nalezena odhalená zrna pigmentu. Zelené pigmenty jsou lépe identifikovatelné při použití laseru 532 nm, červené pigmenty a barviva poskytují lepší Ramanův signál po excitaci laserem 785 nm. Jelikož Ramanova mikroskopie je schopná fokusovat paprsek laseru až na plochu o průměru ~1 μm , lze analyzovat pouze samotné zrno pigmentu a jeho spektrální pásy tak nebývají překryty spektrálními pásy pojiva či ostatních pigmentů a plniv. Ramanova spektrometrie je vhodná i pro identifikaci pigmentů a dalších látek, které nemají FTIR spektrum, např. rumělka, oxidy kovů (titanová běloba, zinková běloba, suřík...) a další.

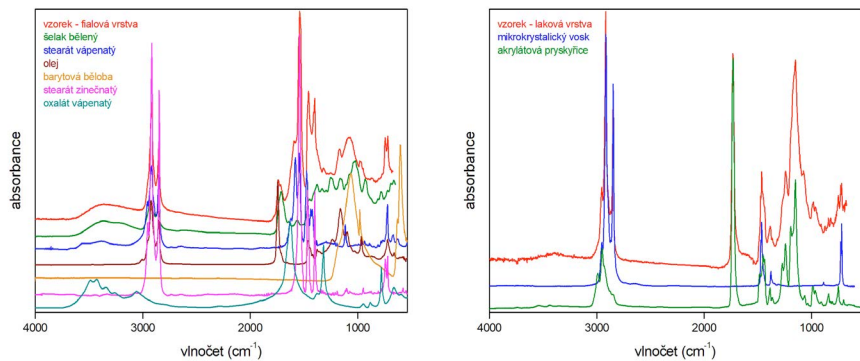
Ve srovnání s FTIR analýzou je však Ramanova mikroskopie časově mnohem náročnější. Protože analýzy většinou vyžadují krátkodobé pulzy a vysoké počty scanů, pohybuje se doba jedné analýzy řádově v minutách⁶³. Časově náročné je i hledání optimálních podmínek analýzy daného pigmentu pro získání co nejkvalitnějšího Ramanova signálu, či vůbec vyvolání samotného Ramanova jevu. Je-li vrstva složena z řady pigmentů, je pak třeba analyzovat každé odlišně barevné zrno zvlášť, a není-li při daném laseru (v rozsahu od minimálního po maximální výkon) získáno požadované Ramanovo spektrum, je třeba vyzkoušet i další budící lasery, které by mohly Ramanův signál vyvolat či snížit fluorescenci⁶⁴ analyzovaného pigmentu či barviva.

Obě metody jsou navzájem komplementární a společně poskytují celistvý přehled o složení jednotlivých barevných vrstev vzorků, odebraných z historických předmětů.

Příklady vyhodnocování analýz reálných vzorků

Pro ověření vhodnosti obou spektrálních metod pro materiálovou analýzu vzorků z historických předmětů a objektů byly vybrány vzorky souvrství maleb na různých podložkách a z různých časových období vzniku díla.

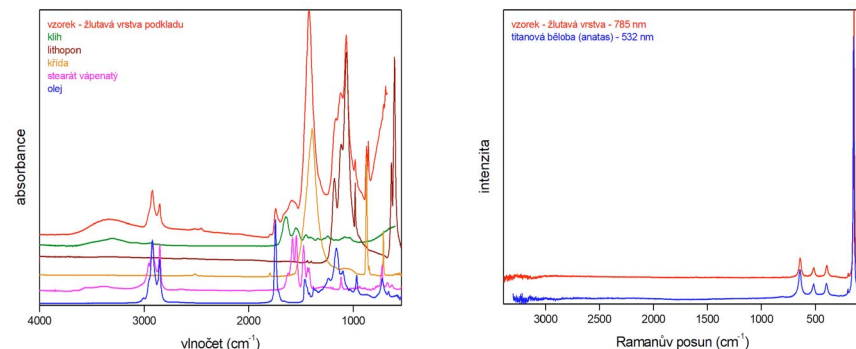
Na Obr. 22 jsou uvedeny ukázky FTIR analýzy souvrství polychromovaného dřevěného chórového zábradlí, které pomohly odhalit pozdější restaurátorské zásahy. Pohledová fialová vrstva malby byla pojena olejem, o čemž svědčí i přítomnost jeho degradačních produktů – stearátů. Ve vrstvě byla dále identifikována barytová běloba, ale přítomnost stearátu zinečnatého nasvědčuje tomu, že se nejednalo o čistou barytovou bělobu, ale o bělobu lithopon (směs barytové běloby se sulfidem zinečnatým). Vrstva byla během pozdějšího restaurátorského zásahu prosycena také terpenickou pryskyřicí (pravděpodobně šelakem) a opatřena krycím ochranným lakem na bázi akrylátové pryskyřice. Ta byla ještě později převoskována.



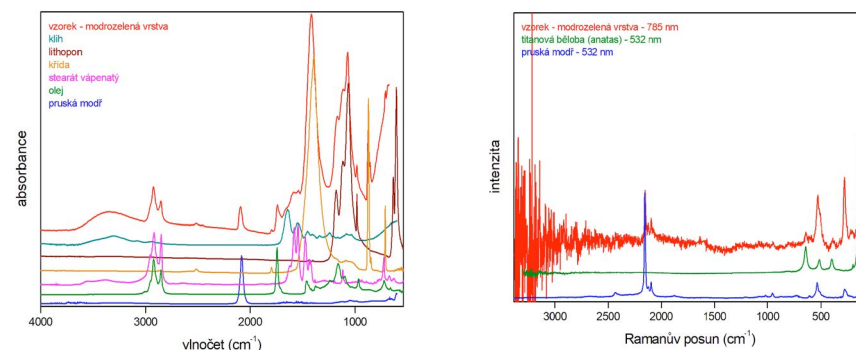
Obr. 22: Ukázka možnosti FTIR analýzy souvrství polychromie na dřevě. Vlevo je FTIR spektrum fialové vrstvy vzorku, která byla pravděpodobně pojena olejem. Ve spektru lze identifikovat degradační produkty oleje (stearáty a oxaláty), dále terpenickou pryskyřici a barytovou bělobu či lithopon (směs barytové běloby se sulfidem zinečnatým). Dle přítomnosti stearátu zinečnatého lze předpokládat, že vrstva obsahuje bělobu lithopon. Svrchní laková vrstva téhož vzorku (FTIR spektrum vpravo) je tvořena novodobějším akrylátovým lakem, který byl později ještě přefoskován. Spektra byla normalizována.

Metody FTIR a Ramanovy spektrometrie lze využít v určitých případech také pro ověření datace uměleckých děl. K potvrzení datace jsou nejčastěji využívány přítomné modré a bílé pigmenty, které byly nejprve pouze přírodního charakteru a až později v různých časových obdobích nahrazovány syntetickými pigmenty a barvivy. Na Obr. 23 a Obr. 24 jsou uvedena FTIR a Ramanova spektra barevných vrstev, respektive spektra žlutavého podkladu a modrozelené barevné vrstvy moderní malby na plátně, u níž byl požadavek na upřesnění datace. Pomocí FTIR spektrometrie bylo analyzováno pojivo podkladu, kterým byla velmi mastná tempera (směs proteinového pojiva s olejem). V příslušném FTIR spektru byly dále identifikovány degradační produkty oleje a minerální běloby – křída a pravděpodobně i běloba lithopon. Jelikož FTIR spektrum podkladu obsahovalo i rostoucí základní linii, byla vrstva analyzována i na Ramanově mikroskopu, který potvrdil i přítomnost titanové běloby anatasového typu. Titanová běloba se vyráběla ve dvou formách, anatasová forma byla průmyslově vyráběná po roce 1924, rutilová forma až po 2. světové válce.[14,15] Analýza bělob tak přispěla k posunutí datace vzniku obrazu k období až po roce 1924. Analýza modrozelené vrstvy však k upřesnění datace nepřispěla, neboť ve FTIR i Ramanově spektru byla identifikována pruská modř, která byla průmyslově vyráběna již od poloviny 18. století. [14,15] Na Obr. 24 je však dobře patrné, že pro identifikaci pruské modře je FTIR spektrometrie mnohem citlivější než Ramanova spektrometrie, protože vibrační pás kyanidu (kolem

2100 cm^{-1}) má ve FTIR spektrometrii mnohem vyšší odezvu a je tak identifikovatelný i v přítomnosti velmi malého množství pruské modře v barevné vrstvě.



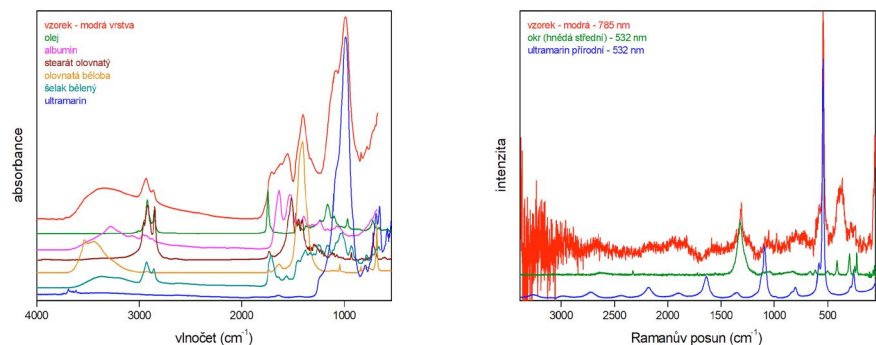
Obr. 23: Ukázka analýzy žlutavého podkladu moderní malby na plátně. Dle FTIR spektra (vlevo) byla vrstva pojena mastnou temperou a obsahuje křída a barytovou bělobu či bělobu lithopon (směs barytu se sulfidem zinečnatým). Dle rostoucí základní linie (pozadí) v oblasti pod 800 cm^{-1} lze předpokládat, že vrstva obsahuje i sloučeniny na bázi oxidů. Ramanovo spektrum (vpravo) potvrdilo přítomnost titanové běloby (oxid titaničitý – anatas), kterou lze využít i pro potvrzení datace malby. Spektra byla normalizována.



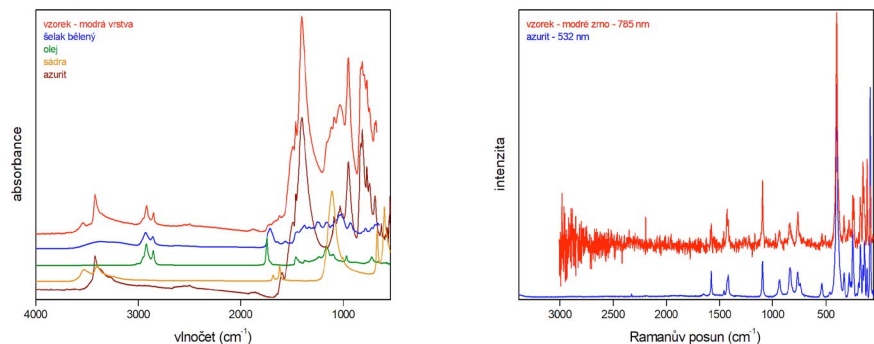
Obr. 24: Ukázka analýzy modrozelené vrstvy vzorku moderní malby na plátně. Dle FTIR spektra (vlevo) byla vrstva opět pojena mastnou temperou a obsahuje křída, lithopon, pravděpodobně oxidy (rostoucí základní linie pod 800 cm^{-1}) a pruskou modř. V Ramanově spektru (vpravo) byla identifikována titanová běloba anatasového typu a také pruská modř, která má však v Ramanově spektrometrii mnohem nižší odezvu než ve FTIR spektrometrii. Spektra byla normalizována.

Modrým pigmentem, který lze úspěšně analyzovat oběma spektrálními technikami s obdobnou citlivostí, je azurit. Ukázka FTIR a Ramanova spektra azuritu v modré vrstvě malby je uvedena na Obr. 25. Ve FTIR spektru byla současně identifikována i běloba boloňská křída (sádra) a pojivo. Vrstva byla pojena olejem a prosycena terpenickou pryskyřicí. FTIR spektrometrie však není dostačující pro identifikaci ultramarinu (lapis lazuli – hlinítkřemičitan s proměnlivým obsahem síry), který má obdobné vibrační pásy jako řada dalších hlinítkřemičitanů (např. hlinek a okrů). Pro jeho identifikaci je výhodnější Ramanova spektrometrie, která ultramarin identifikuje i ve směsi s ostatními hlinítkřemičitany. Ukázka FTIR a Ramanova spektra modré vrstvy malby s obsahem pigmentu ultramarinu je zobrazena na Obr. 26.

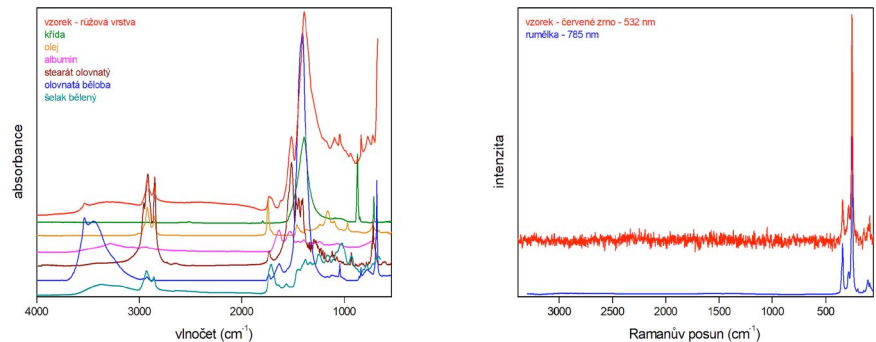
Potřeba kombinace obou spektrálních metod při materiálové analýze barevných vrstev je demonstrována také na vzorku inkarnátu trupu ženské polofigury z deskové malby kazetového stropu, jejíž FTIR a Ramanova spektra růžové vrstvy jsou zobrazena na Obr. 27. Pomocí FTIR spektrometrie bylo identifikováno pojivo malby, jednalo se o mastnou temperu (směs proteinového pojiva s olejem), později prosycenou terpenickou pryskyřicí. Ve FTIR spektru byly dále identifikovány běloby – křída a olovnatá běloba, nebylo však identifikováno žádné červené barvivo či pigment. Pomocí Ramanovy spektrometrie pak byla identifikována i minerální červená rumělká, která v infračervené oblasti nemá žádné spektrum.



Obr. 26: Ukázka analýzy modré vrstvy vzorku malby na plátně. Dle FTIR spektra (vlevo) byla vrstva pojena mastnou temperou. Ve FTIR spektru lze dále identifikovat olovnatou bělobu, stearat olovnatý (degradační produkt oleje a olovnatých iontů), terpenickou pryskyřici a pigment na bázi hlinítkřemičitanu, pravděpodobně ultramarin. Ramanovo spektrum (vpravo) modré vrstvy vzorku potvrdilo přítomnost ultramarinu ve směsi s dalším hlinítkřemičitanem (okrem). Spektra byla normalizována.



Obr. 25: Ukázka analýzy modré vrstvy vzorku malby. Modrý pigment azurit lze identifikovat oběma spektrálními technikami. Ve FTIR spektru (vlevo) lze navíc identifikovat olej, terpenickou pryskyřici a síranové anionty (boloňskou křídu či sádru). V Ramanově spektru (vpravo) byl identifikován pouze azurit. Spektra byla normalizována.



Obr. 27: Ukázka analýzy růžové vrstvy vzorku malby na dřevě. Dle FTIR spektra (vlevo) byla vrstva pojena mastnou temperou a obsahuje křídu, olovnatou bělobu a pravděpodobně i terpenickou pryskyřici (ve spektru uveden standard šelaku). Ramanovo spektrum (vpravo) červeného zrna potvrdilo i přítomnost rumělký (sulfid rtuťnatý), která nevykazuje v měřeném rozsahu infračerveného záření žádnou odezvu. Spektra byla normalizována.



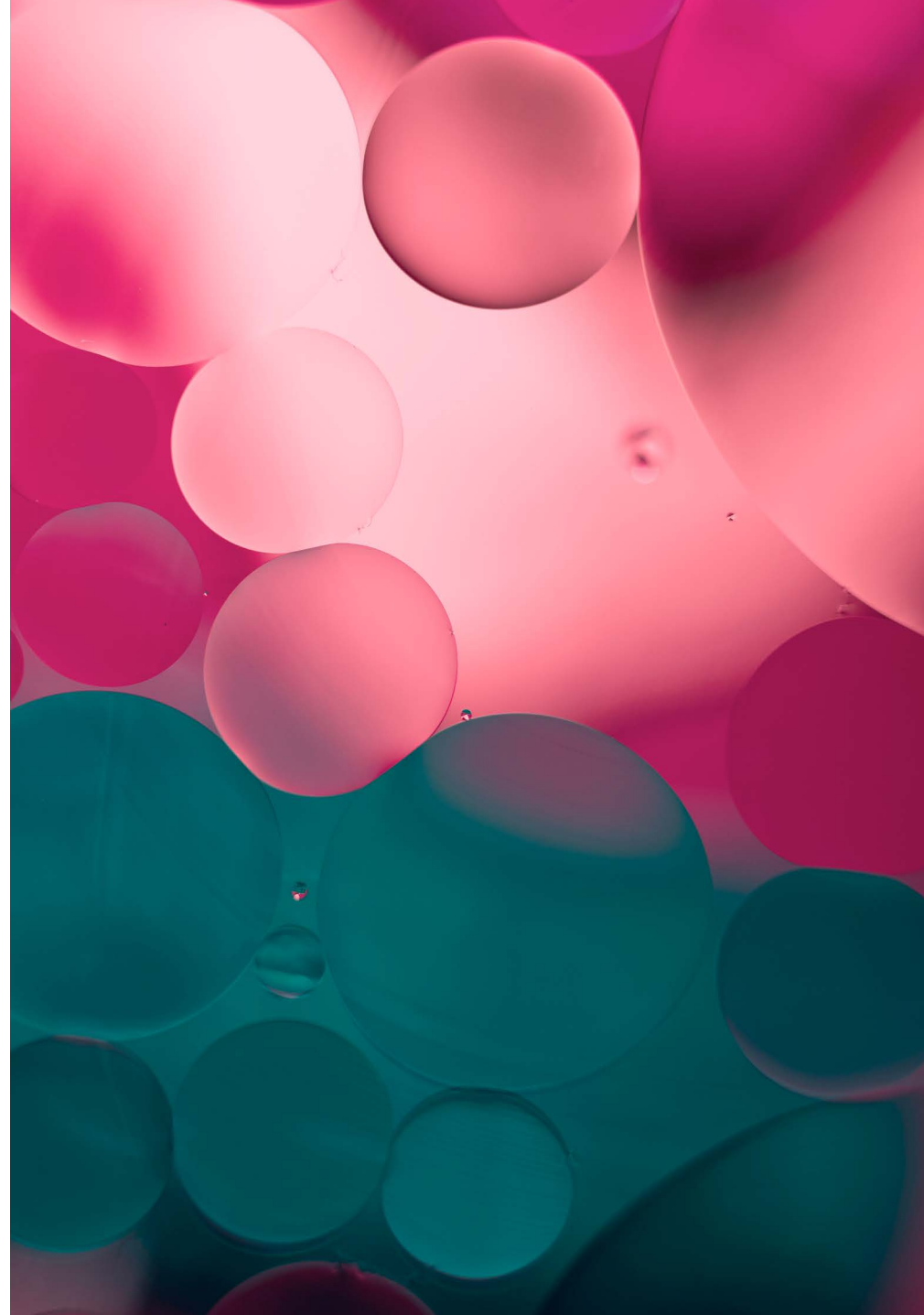
Poznámky

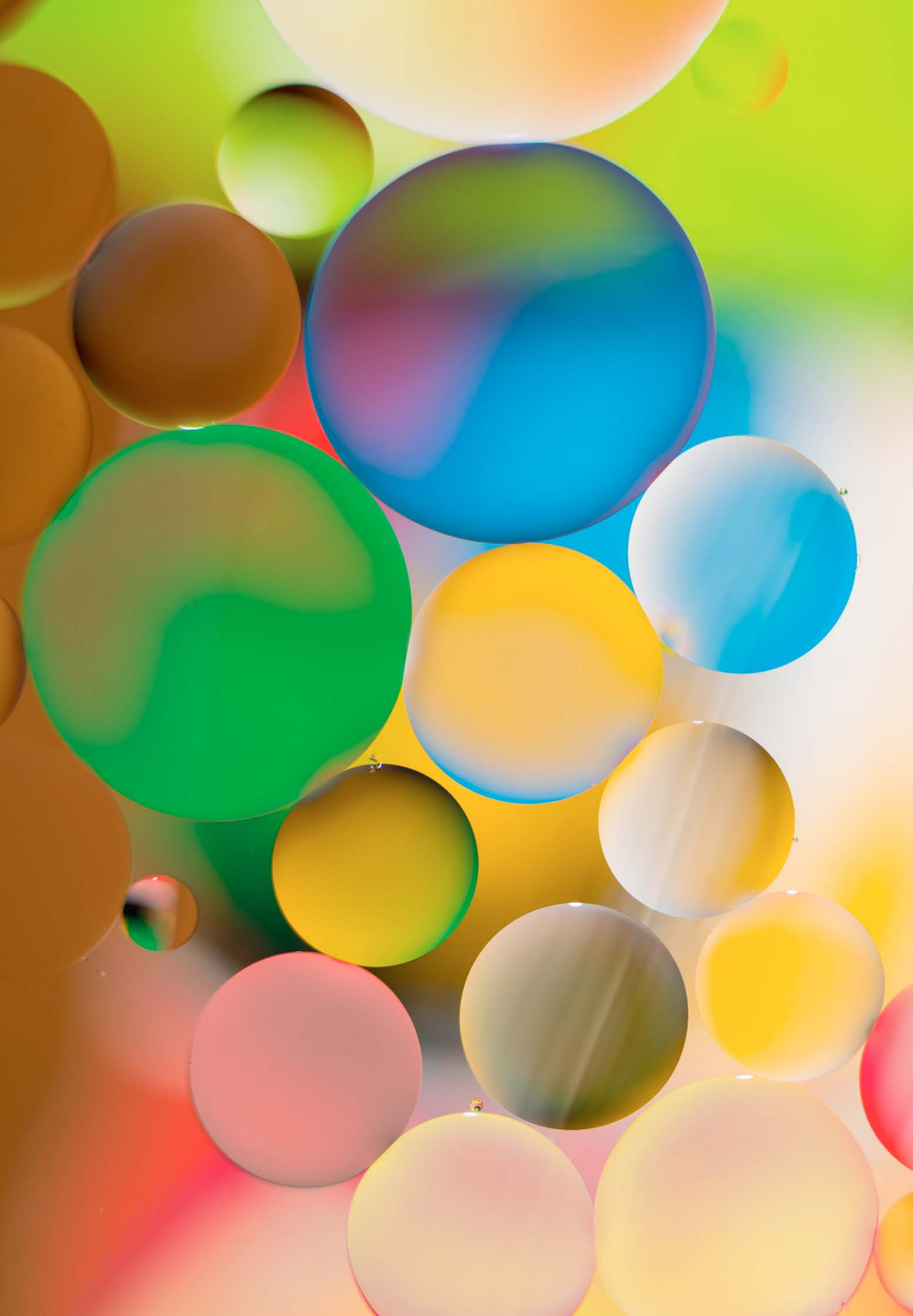
1. Infračervená (IR) spektrometrie a FTIR spektrometrie (IR spektrometrie s Fourierovou transformací) je metoda molekulární spektroskopie založená na interakci infračerveného záření (vlnové délky ~ 1000 μm – 800 nm, nebo rozsah vlnočtů 12800–10 cm^{-1}) se vzorkem. Principem této metody je absorpce (pohlčení) infračerveného záření vzorkem, při níž dochází u molekul ke změnám rotačně vibračních energetických stavů v závislosti na změnách jejich dipólového momentu. Dané vlnové délky infračerveného záření, charakteristické pro konkrétní chemické vazby, jsou absorbovány, což se projeví zvýšeným vibračním pohybem právě těchto konkrétních chemických vazeb. Absorpce infračerveného záření je vyhodnocena pomocí bezrozměrné veličiny nazvané absorpance, jejíž intenzita je přímo úměrná koncentraci absorbující látky. Absorpance je definována jako záporný dekadický logaritmus transmitance, tedy podílu intenzity záření zaznamenaného na detektoru a intenzity záření vycházejícího ze zdroje záření. Výsledkem je pak infračervené spektrum, závislost absorpance na energii infračerveného záření. K vyjádření energie se však místo vlnové délky používá vlnočet (jednotka [cm^{-1}]), který je definován jako reciproká hodnota vlnové délky, a na němž je energie záření lineárně závislá. V případě infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací je energie infračerveného paprsku nastavována proměnnou vzdáleností dvou zrcadel v tzv. interferometru (interference je skládání vln). Infračervené záření (vlnění) je po vstupu do interferometru rozděleno na dvě

- části. Jedna část se odráží od pevného zrcadla, druhá část se odráží s různým fázovým posunem od plynule se pohybujícího zrcadla. Obě odražené části infračerveného záření se poté opět sloučí (rekombinují). Vzniklé vlny po průchodu vzorkem dopadají na detektor jako jedna interferující (složená) výstupní vlna, která je zaznamenávána jako tzv. interferogram. Výsledné infračervené spektrum je pak z interferogramu vypočítáno pomocí matematické operace tzv. Fourierovy transformace. Energie, respektive vlnčet infračerveného záření je tak dána pozicí pohyblivého zrcadla v interferometru.[1–2]
- Ramanova spektrometrie je také metoda molekulové spektroskopie. Zdrojem budicího záření je laser, tedy monochromatické elektromagnetické záření (záření o jedné diskrétní vlnové délce) z viditelné oblasti spektra nebo z oblasti blízkého IR záření. Metoda využívá tzv. Ramanův jev, ke kterému dochází při interakci laserového paprsku (fotonů) s molekulami zkoumaného materiálu: Fotony excitují molekuly vzorku ze základního stavu do vyššího energetického stavu, do vyšší tzv. virtuální vibrační hladiny. Jestliže se po excitaci molekula vrátí na vyšší vibrační hladinu, než ze které byla vybudena, dojde k vyzáření fotonu s delší vlnovou délkou, než měl původní foton budicího laseru (Stokesovy linie). Je-li molekula excitována již z vyšší vibrační hladiny, pak je při návratu molekuly do základního energetického stavu vyzářen foton o kratší vlnové délce (Anti-Stokesovy linie). Rozdíl vlnových délek, respektive vlnčetů (reciproká hodnota vlnové délky) Stokesových (či Anti-Stokesových) linií od vlnčtu fotonů z budicího laseru je vyjádřen jako tzv. Ramanův posun (jednotka $[\text{cm}^{-1}]$). Výsledkem je Ramanovo spektrum, tedy závislost intenzity Stokesových (případně i Anti-Stokesových) linií na Ramanově posunu, jejichž pozice v Ramanském spektru je charakteristická pro každou polarizovatelnou látku.[1]
 - Takovými látkami jsou soli některých halogenů (bromid draselný – KBr, fluorid barnatý – BaF_2).
 - Jelikož je bromid draselný hygroskopický, před tvorbou tablet se přes noc žihá při teplotě 110°C , aby se zbavil vzdušné vlhkosti. Voda bromid rozpouští a zabírá jeho zalisování, a navíc absorbuje infračervené záření v oblasti vlnčetů nad 3000 cm^{-1} , kolem 1700 cm^{-1} a pod 1000 cm^{-1} a překrývá tak vibrační pásy analyzovaných látek.
 - ATR technika – měření v zeslabené totální reflexi (attenuated total reflection). Analyzovaný vzorek je přitisknut k plošce na konci hrotu tzv. ATR krystalu (nejčastěji se jedná o krystal germania, selenidu zinku či diamantu). Infračervený paprsek prochází krystalem k plošce na špičce jeho hrotu, která je v kontaktu se vzorkem, a od vzorku je odražen zpět k detektoru. Během odrazu paprsku vzorek absorbuje část energie záření.
 - Nesmí se však používat halogenovaná rozpouštědla, která by mohla nenávratně poškodit součástky spektrometru, které jsou vyrobeny z halogenidů, např. leštěná zrcadla z bromidů.
 - Velikost vzorku je pak limitována velikostí vzorkového prostoru. Jedná-li se o vláknovou optiku, není velikost vzorku limitována vůbec.
 - Ty jsou však velmi měkké, časem silně žloutnou a díky své malé prostorové velikosti fixované vzorky velmi prosycují.
 - Epoxidové pryskyřice jsou sice čiré, ale velmi tvrdé a obtížně se brousí.
 - Ty používáme v laboratoři NTM nejvíce, jsou čiré, lépe se brousí a neprosycují vzorky tolik jako akrylátové pryskyřice.
 - Záleží na dostupné instrumentaci, ale většinou jsou infračervené spektrometry schopny bezpečně analyzovat vrstvy o minimální tloušťce $10\ \mu\text{m}$.
 - Tvorba plošných map, ve kterých pak lze znázornit distribuci zvolené látky v měřené ploše vzorku. Respektive se jedná o distribuci jednoho zvoleného vibračního pásu pro daný vlnčet, který reprezentuje vibraci konkrétní chemické vazby specifické pro danou látku.
 - Například modré a zelené pigmenty poskytují intenzivnější Ramanská spektra při použití laseru o vlnové délce 532 nm (tzv. zelený laser). Naopak červené pigmenty a organická barviva jsou zeleným laserem často páleny, proto se k jejich analýze využívá nejčastěji tzv. červený laser o vlnové délce 785 nm (má nižší energii než zelený laser).
 - Je-li vzorek dobře rozválen po hliníkové podložce, vznikající Ramanovo záření je pak odraženo od hliníkové podložky přímo do detektoru a Ramanský signál je tak nejintenzivnější.
 - Silnější lasery vzorek buď přímo spálí nebo je samotný Ramanský signál vzorku zcela překryt fluorescencí.
 - SERS (povrchem zesílená Ramanova spektrometrie či Ramanův rozptyl, anglicky Surface-enhanced Raman Spectroscopy) je technika, která využívá kovových nanočástic k mnohonásobnému zesílení Ramanova rozptylu. Tyto nanočástice jednak zvyšují polarizovatelnost analyzovaných látek a také díky rezonanční excitaci povrchových plasmonů v kovu zvyšují intenzitu dopadajícího záření (z budicího laseru) i rozptýleného záření (Ramanův rozptyl).
 - Jedná se o označení počtu uhlíků v dané molekule – C_{10} značí, že molekuly monoterpenoidů obsahují deset uhlíků.
 - Jsou tvořeny jednoduchými (C-C) a dvojnými vazbami (C=C) mezi uhlíky, na které jsou navázány vodíky či různé funkční skupiny.
 - Které mají svá vlastní FTIR spektra, přesněji obsahují vibrační spektrální pásy v obdobných oblastech jako v případě terpenických pryskyřic (což splňuje většina látek).
 - Posun spektrálního pásu příslušné funkční skupiny.
 - XtalFluor-E je krystalické fluorační činidlo, které nereaguje prudce s vodou, v bezvodém prostředí negeneruje volný fluorovodík, může být používáno v běžných borosilikátových nádobách a ve směsi s dihydrogenfluoridem triethylamonným (Treat-HF) jej lze využít i v normální kyslíkaté atmosféře. [9,10]
 - Na rozdíl od klasického nábrusu, kdy odezva samotné zalévací syntetické pryskyřice často překrývá FTIR spektrum analyzované látky, bromid draselný nemá v infračervené oblasti spektrální odezvu.

23. Ve kterých jsou vzorky v bromidových tabletách fluorovány.
24. FTIR spektra byla vyhodnocena v software Omnic, který umožňuje vzájemné porovnávání jednotlivých spekter pomocí tzv. korelace. U všech porovnávaných spekter se automaticky upraví základní linie, spektra se zderivují (1. derivace) a porovnají bod po bodu, respektive pro všechny body spekter se vypočítává korelační koeficient r^2 (absolutní hodnota rozdílu derivovaných spekter; v rozsahu hodnot 0 až 1), který je vynásoben stem (pak se udává v procentech). Je-li korelační koeficient mezi danou dvojicí spekter maximální, $r^2 = 1$ (rozdíl dvou identických spekter), pak se jedná o shodu 100 %. Uvedená procenta tedy vyjadřují míru shody spektra laku se spektrem standardu, nikoliv jeho obsah v měřeném laku.
25. Spektra byla porovnávána v celém rozsahu vlnočtů, tedy v rozsahu 550–4000 cm^{-1} .
26. Spektra byla porovnávána v celém rozsahu vlnočtů, tedy v rozsahu 550–4000 cm^{-1} .
27. Ideálně „plastovou“ lžičkou či kovovým kopístkem.
28. Argon je inertní plyn, těžší než vzduch, který se používá také jako svářecí plyn. Lze jej odfouknout do nafukovacího balónku a není tak potřeba využití složitých argonových linek s kontinuálním proudem argonu. Místo argonu lze však využít i jiné inertní plyny k uchování bezkyslíkaté atmosféry, např. dusík či helium.
29. Pro případné zachytávání a následnou neutralizaci uvolněného fluorovodíku.
30. Pro záchyt vzdušné vlhkosti.
31. Případnou přítomnost plynného fluorovodíku v exsikátoru lze kontrolovat navlhčeným pH papírkem.
32. V případě větších kusových vzorků či vzorků zalisovaných v KBr tabletě.
33. Při dlouhých prodlevách mohou fluorované vzorky volně na vzduchu opět zpětně hydrolyzovat, díky reakci se vzdušnou vlhkostí. Vzorky po fluorování je tedy vhodné uchovávat v exsikátoru a proměřit je na FTIR spektrometru cca do 45 minut od ukončení fluorace.
34. Mohou se tak lišit i spektra stejných odstínů z různých lokalit.
35. Barvicí organické látky přírodního původu bývají v souvislosti s uměleckými díly a historickými materiály nazývány „barviva“ a uměle syntetizované organické látky „syntetické“ nebo „moderní pigmenty“, zatímco v chemické literatuře se pro oba typy používá termín „organické pigmenty“.
36. Jedná-li se o FTIR analýzu nijak neupravených vzorků terpenických pryskyřic.
37. Většina analyzovaných látek, které absorbují infračervené záření, mají své vibrační pásy ve stejných oblastech – pod 1700 cm^{-1} a v oblasti kolem 3000 cm^{-1} .
38. Tyto pásy svým tvarem připomínají korunku a odpovídají přítomnosti krystalově vázané vody.
39. Byla hojně využívána na počátku 20. století jako plnivo či levnější náhrada přírodních minerálních bělob.
40. Jedná se o lineární molekulu, která nespňuje výběrová pravidla aktivních vibrací v infračerveném záření. Při absorpci infračerveného záření nedochází ke změně dipólového momentu molekuly, jelikož rozdíl elektronegativit zinku a síry není příliš velký (~1).
41. Obsahuje sulfid zinečnatý.
42. Oxid zinečnatý je také lineární molekula, rozdíl elektronegativit mezi zinkem a kyslíkem je však ~2. Při absorpci infračerveného záření tak dochází ke změně dipólového momentu.
43. V případě instrumentace v NTM (FTIR spektrometry Nicolet iZ10 a Nicolet iN10MX od firmy Thermo Scientific, USA s detektory DTGS – chlazený vzduchem a MCT – chlazený kapalným dusíkem) jsou tyto vibrační pásy mimo měřené rozsah vlnočtů.
44. Vibrační pásy C-H vazeb u olejů jsou užší a ostřejší (špičatější), což je způsobeno odlišnou intenzitou symetrických a asymetrických vibrací $>\text{CH}_2$ a $-\text{CH}_3$ skupin. U terpenických pryskyřic jsou intenzity symetrických i antisymetrických vibrací $>\text{CH}_2$ a $-\text{CH}_3$ skupin obdobné, splývají, a proto jsou tyto pásy širší (baculatější).
45. Běloby a některé pigmenty byly získány z laboratoří Akademie výtvarných umění v Praze (AVU).
46. Ve formě tenkých filmů.
47. CIELab je barevný prostor definovaný Mezinárodní komisí pro osvětlení (zkráceně CIE) v roce 1976. Veškerý barevný prostor je promítnut do barevné koule a jednotlivé body v kouli (o souřadnicích $[x, y, z]$) představují konkrétní barevné odstíny, které jsou popsány třemi hodnotami $-L^*$, a^* a b^* . Hodnota L^* popisuje světlost ($L^* = 0$ černá až $L^* = 100$ bílá), souřadnice a^* představuje barevnost ve škále zelená a červená ($-a^* =$ zelená; $+a^* =$ červená), souřadnice b^* popisuje barevnost ve škále modrá a žlutá ($-b^* =$ modrá; $+b^* =$ žlutá). CIELab byl zamýšlen jako percepčně jednotný prostor, kde konkrétní numerická změna odpovídá podobné vnímané změně barvy. I když prostor Lab není skutečně percepčně jednotný, přesto je užitečný pro detekci malých rozdílů v barvě. [24,25]
48. Celková barevná změna je v systému CIELab vypočítávána různým způsobem. První definice výpočtu celkové barevné změny pochází z roku 1976 a odpovídá euklidovské vzdálenosti bodů L^* , a^* a b^* . [26–28] Pozdější rovnice z let 1994 a 2000 zohledňují ve výpočtu i texturu vzorku a kompenzují úhlové změny u cylindrických souřadnic, které nahradily souřadnice euklidovské. Tyto rovnice však pro svou složitost nebývají v restaurátorské praxi využívány. Rovnice z roku 1976 je pro svou jednoduchost pro výpočet celkové barevné změny nejpoužívanější a je také využívána v laboratoři Národního technického muzea v Praze. Celková barevná změna postřehnutelná lidským okem je pro tuto rovnici o hodnotě $\Delta E \sim 2,3$ [27].
49. Hodnota celkové barevné změny byla vypočítána jako průměrná hodnota změn barevnosti, změřených ve třech bodech na povrchu modelových vzorků.
50. Nejlépe ve formě lazurní vrstvy.
51. Například ve směsi s kadmiovou žlutí (CdS), auripigmentem (As_2S_3), lithoponem ($\text{BaSO}_4 \cdot \text{ZnS}$) či ultramarinem (hliníkokřemičitan s obsahem síry ve formě sulfidu).

52. Zinková běloba se ve FTIR spektrech projevuje pouze nárůstem základní linie v oblasti vlnočtů pod 800 cm^{-1} .
53. Zinková běloba se ve FTIR spektrech projevuje pouze nárůstem základní linie v oblasti vlnočtů pod 800 cm^{-1} , v případně modelových vzorků pojených olejem i jeho degradačními produkty (stearáty či oleáty zinečnaté).
54. Identifikovány byly stearáty, oxaláty a oleáty.
55. Identifikovány byly především acetáty (vápenatý, zinečnatý a tetraacetát olovnatý), lokálně i stearát vápenatý.
56. Velikost analyzované plochy je součtem použitého budicího laseru, jeho výkonu, velikosti štěrbinu a struktury povrchu měřeného vzorku, tedy možnosti doostření měřicího objektivu.
57. Všechna Ramanova spektra byla upravena, konkrétně byla zlinearizována jejich základní linie.
58. Byla provedena korekce (zlinearizování) základní linie.
59. V žádném z modelových vzorků směsi pigmentu/barviva se zinkovou bělobou v obou pojivech nebyly spektrální pásy zinkové běloby identifikovány.
60. Viditelné byly často pouze majoritní pásy při Ramanově posunu 1593 cm^{-1} , 1567 cm^{-1} , 1311 cm^{-1} , 1233 cm^{-1} a 1199 cm^{-1} .
61. Ačkoliv byla většinou analyzována odhalená zrna pigmentu.
62. Byly nalezeny všechny jeho spektrální pásy.
63. Analýza na FTIR spektrometru s průměrným počtem scanů 32 a rozlišením 4 cm^{-1} trvá přibližně půl minuty.
64. Fluorescence neúměrně zvyšuje základní linii a překrývá samotné spektrální pásy pigmentu či barviva.





Literatura

- [1] KOPECKÁ I, SVOBODOVÁ E.: Metody průzkumu historických materiálů. 1. vydání, Praha: Grada Publishing (2019) ISBN 978-80-271-2240-0
- [2] DERRICK M., STULIK D., LANDRY J.: Infrared Spectroscopy in Conservation Science. 1st ed., Los Angeles: The Getty Conservation Institute (1999) ISBN 978-0-89236-469-5
- [3] AZÉMARD C., VIEILLESZAZES C., MÉNAGER M.: Effect of Photodegradation on the Identification of Natural Varnishes by FT-IR Spectroscopy. *Microchemical Journal* **112** (2014) 137–149
- [4] CARTONI G., RUSSO M. V., SPINELLI F., TALARICO F.: GC-MS Characterisation and Identification of Natural Terpenic Resins Employed in Works of Art. *Annali di Chimica* **94** (2004) 767–782
- [5] MARTÍN-RAMOS P, RUÍZ-POTOSME N. M., FERNÁNDEZ-COPPEL I. A., MARTÍN-GIL J.: Potential of ATR-FTIR Spectroscopy for the Classification of Natural Resins. *BEMS reports* **4** (2018) 3–6
- [6] SARMIENTO A., PÉREZ-ALONSO M., OLIVARES M., CASTRO K., MARTÍNEZ-ARKARAZO I., FERNÁNDEZ L. A., MADARIAGA J. M.: Classification and Identification of Organic Binding Media in Artworks by Means of Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Principal Component Analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **399** (2011) 3601–3611

- [7] ZUMBÜHL S., BRÄNDLE A., HOCHULI A., SCHERRER N. C., CASERI W.: Derivatization Technique To Identify Specifically Carbonyl Groups by Infrared Spectroscopy: Characterization of Photooxidative Aging Products in Terpenes and Terpeneous Resins. *Analytical Chemistry* **89** (2017) 1742–1748
- [8] ZUMBÜHL S., SCHERRER N. C., EGGENBERGER U.: Derivatization Technique to Increase the Spectral Selectivity of Two-Dimensional Fourier Transform Infrared Focal Plane Array Imaging: Analysis of Binder Composition in Aged Oil and Tempera Paint. *Applied Spectroscopy* **68** (2014) 458–465
- [9] MOHAMMADKHANI L., HERAVI M. M.: XtalFluor-E: A Useful and Versatile Reagent in Organic Transformations. *Journal of Fluorine Chemistry* **225** (2019) 11–20
- [10] BEAULIEU F., BEAUREGARD L.-P., COURCHESNE G., COUTURIER M., LAFLAMME F., L'HEUREUX A.: Aminodifluorosulfonium Tetrafluoroborate Salts as Stable and Crystalline Deoxofluorinating Reagents. *Organic Letters* **11** (2009) 5050-5053
- [11] DUDIČOVÁ D., SVOBODOVÁ E., KOPECKÁ I.: Derivatizace modelových vzorků přírodních polymerů podobného složení pro FTIR spektrometrickou analýzu. *Fórum pro konzervátory-restaurátory 2021* (2021) 40–46
- [12] DUDIČOVÁ D., SVOBODOVÁ E., KOPECKÁ I.: Derivatizace reálných vzorků, odebraných ze sbírkových předmětů, pro potřeby FTIR analýzy přírodních pryskyřic. *Fórum pro konzervátory-restaurátory 2021* (2021) s. 47–53
- [13] HŘEBÍČKOVÁ B. A.: Recepty starých mistrů aneb Malířské postupy středověku. 1. vydání, Brno: Computer Press (2006) ISBN 80-251-1025-7
- [14] ŠIMŮNKOVÁ E., BAYEROVÁ T.: Pigmenty. 3. vydání, Praha: STOP (2014) ISBN 978-80-86657-17-2
- [15] EASTAUGH N., WALSH V., CHAPLIN T., SIDDALL R.: Pigment Compendium. A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments. Elsevier (2008) ISBN 978-0-7506-8980-9
- [16] HOFENK DE GRAAF J. H., ROELOFS W. G. TH., VAN BOMMEL M. R.: Origins, Chemistry and Identification of Natural Dyestuffs. London: Archetype Publications (2004) ISBN 1-873132-13-1
- [17] HUNGER K.: Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications. Weinheim: Wiley-VCH (2003) ISBN 3-527-30426-6
- [18] METH-COHN O., SMITH M.: What did W. H. Perkin actually make when he oxidised aniline to obtain mauveine? *Journal of Chemical Society, Perkin Transactions 1* **1** (1994) 5
- [19] CHUNG K.-T.: Azo Dyes and Human Health: A Review. *Journal of Environmental Science and Health Part C Environmental Carcinogenesis & Ecotoxicology Reviews* **34** (2016) 233–261
- [20] TRAVIS A.: Chemical Modeling: From Paul Ehrlich's Dyes to β -Blockers – A Brief History. *Journal of Computational Biology* **26** (2019) 726–734
- [21] SCHERRER N. C., ZUMBÜHL S., DELAVY F., FRITSCH A., KÜHNEN R.: Synthetic organic pigments of the 20th and 21st century relevant to artist's paints: Raman spectra reference collection. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **73** (2009) 505–524
- [22] SLÁNSKÝ B.: Technika v malířské tvorbě. 2. vydání, Praha: SNTL (1976) ISBN 04-316-76
- [23] KUBIČKA R., ZELINGER J.: Výkladový slovník malířství, grafiky a restaurátorství. 1. vydání, Praha: Grada Publishing (2004) ISBN 978-80-247-9046-6.
- [24] KREJČÍ A., ĐUROVIČ M., ZELINGER J.: Národní archiv ČR: Vliv světla a ultrafialového záření na archivní dokumenty – Závěrečná zpráva grantového úkolu. Národní archiv – Praha (2009)
- [25] CASELLA L., TSUKADA M., KENNEDY N.: Light-fastness of autochrome color screen filters under anoxic conditions. ICOM CC – Published in the 16th Triennial Meeting Lisbon (2011) 1–9, preprints
- [26] DRUZIK J.: Microfading Oriol microfading tester (MFT): A Brief description. *Research and technical studies specialty group AIC* vol II. (2010) 1–13, postprints
- [27] DRUZIK J., PESME C.: Comparison of five microfading tester (MFT) designs. *Research and technical studies specialty group AIC* vol II. (2010) 14–29, postprints
- [28] FORD B.: Non-destructive microfade testing at the National Museum of Australia. *AICCM Bulletin* **32** (2011) 54–64

