

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Klinická a toxikologická analýza

Katedra anorganické chemie

**VYUŽITÍ VIBRAČNÍ SPEKTROSKOPIE PRO ANALÝZU
VÝTVARNÝCH DĚL –
ŽLOUTKOVÉ TEMPERY A OLEJE OBSAHUJÍCÍ AZURIT,
INDIGO, PRUSKOU MODŘ, SMALT A BĚLOBY**

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce:

RNDr. Ivan Němec, Ph.D.

Praha 2006

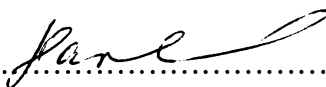
Hana Havlová

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně, pod vedením školitele RNDr. Ivana Němce, PhD, a že jsem všechny použité prameny řádně citovala.

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze, je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne...6.9.2006.....

.....

podpis

Na tomto místě chci vřele poděkovat svému školiteli RNDr. Ivanu Němcovi, Ph.D. za mimořádnou ochotu a trpělivost, za cenné připomínky a odborné vedení při tvorbě této diplomové práce.

Dále chci poděkovat Dr. J. Hradilové a H. Kurkové z Akademie výtvarných umění v Praze za poskytnutí materiálů z dílny AVU, za pomoc při přípravě vzorků a za velmi užitečné rady a informace z oboru restaurátorství uměleckých děl. Poděkování patří i RNDr. T. Grygarovi, CSc za cenné připomínky, Doc. RNDr. J. Jehličkovi, Dr. a Ing. M. Šťastnému z Výzkumného a zkušebního leteckého ústavu za proměření reálných nábrusů.

V neposlední řadě srdečně děkuji JUDr. Janu Kavalírkovi za jeho všestrannou podporu, toleranci a vstřícnost během mého magisterského studia.

OBSAH

1. ÚVOD	2
2. TEORETICKÁ ČÁST	3
2.1. STUDOVANÉ UMĚLECKÉ MATERIÁLY	3
2.1.1. PIGMENTY	3
2.1.2. PLNIVA	5
2.1.3. POJIVA	6
2.2. SPEKTROSKOPICKÉ TECHNIKY	7
2.2.1. RAMANOVA SPEKTROSKOPIE	7
2.2.2. INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE	11
2.2.3. VĚDECKÉ METODY V UMĚNÍ	14
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	27
3.1. PŘÍSTROJE	27
3.2. ROZŠÍŘENÍ KNIHOVNY FT-RAMANOVÝCH A FTIR SPEKTER	27
3.3. PŘÍPRAVA A MĚŘENÍ SMĚSÍ MODRÝCH PIGMENTŮ	28
3.3.1. INDIGO + PRUSKÁ MODŘ + BĚLOBY	28
3.3.2. AZURIT + SMALT + BĚLOBY	29
3.4. PŘÍPRAVA NÁTĚRŮ TEMPER A OLEJŮ	30
4. VÝSLEDKY A DISKUSE	32
4.1. ROZŠÍŘENÍ KNIHOVNY FT-RAMANOVÝCH A FTIR SPEKTER	32
4.2. SPEKTRÁLNÍ PROJEVY ANALYZOVANÝCH SMĚSÍ PIGMENTŮ	32
4.2.1. ČISTÉ PIGMENTY	33
4.2.2. CHARAKTERIZACE PRÁŠKOVÝCH FOREM A NÁTĚROVÝCH VRSTEV RAMANOVOU A INFRAČERVENOU SPEKTROSKOPIÍ	43
4.2.2.1. INDIGO + PRUSKÁ MODŘ + OLOVNATÁ BĚLOBA	43
4.2.2.2. INDIGO + PRUSKÁ MODŘ + BARYTOVÁ BĚLOBA	58
4.2.2.3. AZURIT + SMALT + OLOVNATÁ BĚLOBA	73
4.2.2.4. AZURIT + SMALT + BARYTOVÁ BĚLOBA	88
4.3. REÁLNÉ VZORKY	101
5. ZÁVĚR	106
6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	108
7. PŘÍLOHY	111

1. ÚVOD

V současné době si lidstvo stále zřetelněji uvědomuje, že mnoho artefaktů i dalších svědectví o dřívější kultuře se pomalu ztrácí. Životnost uměleckých děl je silně ovlivněna materiálovým složením, chemickým, fyzikálním a biologickým prostředím a technikami, které mají dané dílo chránit. Vliv uměleckého uchovávání zmírňuje či minimalizuje negativní dopad okolního prostředí na umělecké předměty a snaží se tak uchovat artefakty jako dokumenty našeho kulturního dědictví. Uchovávání je komplexní oblast s ohledem na rozmanitost materiálů zahrnujících oblast od rock artu po moderní malbu, od středověkých bronzových soch po plastiky. Podle toho, zda je daný objekt z papíru, kovu, dřeva, kamene či z jiného materiálu, podle toho se liší způsob uchovávání. Existuje několik základních faktorů – zkoumání složení objektu, zastoupení jednotlivých složek, stavu objektu, zkoumání mechanismu „kažení se“ apod. Pro získání těchto informací vědci provádějí spoustu laboratorních studií a pokusů in situ za použití několika typů chemických a fyzikálních technik.

Tato diplomová práce se snažila o zhodnocení dvou z těchto technik – FT-Ramanovy a reflexní infračervené spektroskopie – pro analýzu uměleckých materiálů, o maximální využití jejich předností a naopak o eliminaci jejich nedostatků. Jedním z cílů bylo další rozšíření databáze Ramanových a reflexních infračervených spekter standardů uměleckých materiálů, která se začala vytvářet v bakalářské práci. Hlavním cílem bylo oběma metodami analyzovat směsi modrých pigmentů (indigo, pruská modř, smalt, azurit) s bělobami (olovnatá, barytová) v různých koncentracích, jak v sypkém stavu, tak v nátěrových vrstvách vytvořených podle dobových receptur a stanovit, která z metod je pro daný pigment vhodnější a průkaznější.

Získané poznatky jsme na závěr uplatnili při analýze dvou konkrétních reálných nábrusů, které byly dodány restaurátorskou dílnou Akademie výtvarných umění v Praze. Zde byl v prvé řadě kladen důraz na to, aby vzorek nebyl nijak poničen či pozměněn, měření tedy muselo probíhat velmi citlivě a především bez možnosti odebrání vzorku.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Studované umělecké materiály

2.1.1. Pigmenty

Současná terminologie rozlišuje pigmenty a barviva [1]. *Pigmenty* jsou barevné sloučeniny nerozpustné ve vodě a v pojivech, mohou být organického i anorganického původu, přírodní (ty se připravují mletím, plavením a sušením přírodního materiálu) a syntetické (připravované chemickými postupy). Na rozdíl od pigmentů se *barviva* ve vodě a v pojivech rozpouštějí. Pigmenty se hojně užívaly pro techniku fresky, malbu deskových obrazů či k barvení keramiky, barviva zase sloužila k obarvování látek či kresbě knižních iluminací.

Pigmenty se liší chemickými a fyzikálními vlastnostmi. Fyzikálními vlastnostmi se rozumí velikost pigmentového zrna, optické vlastnosti, krycí schopnost, barvicí vydatnost nebo schopnost absorbovat pojivové látky. Chemické vlastnosti určují, jak se bude daný pigment chovat ve sloučení s jinými látkami.

Azurit / $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ /

Základem azuritu je uhličitan měďnatý, který je složkou přírodních měďnatých rud, často je nalézán spolu se zeleným malachitem (rovněž měďnatý minerál). Azurit lze najít po celém světě, nejvíce však v Evropě: jižní Německo, Maďarsko, ČR, Francie, Rakousko.

Pigment se získává z minerálu drcením, následným vymytím, loužením a přesátím. Různě velké částice se konečným přesátím rozdělí podle velikosti. Větší částice mají intenzivnější barevnost. Podle velikosti částic lze tedy stanovit škálu různých odstínů pigmentu.

Azurit byl identifikován již v egyptských nástěnných malbách a také v tradiční japonské malbě ve středověku.

Azurit je slabý pigment, ve směsích s jinými pigmenty je prakticky nevýznamný. Již velmi malé množství olovnaté či zinkové běloby (< 5%) smíchané s azuritem poskytuje světle modrou barvu.[2].

Indigo /C₁₆H₁₀N₂O₂/

Jedná se o přírodní rostlinný pigment získávaný z listů indické rostliny *Indigofera tinctoria* [3]. Listy se ponoří do vody a nechají se kvasit, poté se vysuší a ponechají se zoxidovat. Tento zbytek je poté několikrát střídavě propírán a sušen na vzduchu a následně je nadcen na jemný prášek, což je výsledný pigment.

V historii se indigo často používalo ve směsích se žlutými pigmenty pro získání zelené barvy. Časem se ale vlivem slunečního záření mění tmavě zelené odstíny na světle zelené až žluté.

Z Indie se začalo indigo dovážet kolem roku 1600. V minulosti v malířství bylo indigo používáno hlavně v olejových a vodových technikách. Jelikož ale bledne na slunci, často se nahrazuje směsí pruské modři nebo ftalocyaninu s různými organickými černými pigmenty.

Nejstarší předměty, na kterých bylo indigo nalezeno, jsou Májská keramika a fresky ze 3.století n.l., nástěnné malby ve střední Asii ze 6.století a německé písemnosti z r. 972. Od 13. století se hojně používá pro výzdobu kostelů, katedrál a oltářů, v 15.století se prosazuje v italské a holandské malbě. Na přelomu 17. a 18.století masivně nastupuje do evropského malířství.

V Evropě se pěstuje rostlina *Isatis tinctoria*, která se používá pro přípravu stejné barvy, tato se však v malířství používá v mnohem menší míře, více se užívá v textilním průmyslu na barvení textilií. Ve Francii je tato barva známá pod názvem „pastel“.

Kolem roku 1980 se podařilo připravit syntetické indigo, které je chemicky identické s přírodním indigem a navíc je na světle stálé.

Pruská modř KFe[Fe(CN)₆]·xH₂O

Jedná se o syntetický anorganický pigment na bázi železa [4]. Objeven byl náhodou v r.1704 v Berlíně a následně se velmi rychle stal užívaným uměleckým pigmentem.

První dílo, na kterém byla identifikována, je obraz A. van der Werffa z r. 1722 a dále byla nalezena na dvou italských malbách z let 1713-1719 od Canaletta.

Pruská modř je velmi citlivá na alkálie, nelze ji tedy použít pro přípravu akrylových barev, kde by reagovala se zásadou z akrylového pryskyřicového pojiva. V těchto typech malby se pruská modř nahrazuje směsí ftalocyaninu s malým množstvím uhlíku. Pruská modř tmavne, pokud čerstvá malba zasychá ve tmě; v olejové malbě se může změnit až na hnědou. Ve vodových barvách naopak bledne, pokud je smíchána s velkým množstvím zinkové běloby. Jde o levný a hojně užívaný pigment, velmi dobře se chová ve směsích.

Smalt / $\text{Co}_2(\text{SiO}_3)_3$ /

Smalt vzniká zahřátím křemičitanu kobaltitého na 1150°C , který se poté rozemele na jemný skelný prášek temně modré barvy [5].

Smalt se datuje od r.1500, kdy byly objeveny naleziště kobaltitých minerálů v Sasku a v Čechách. Skláři zjistili, že po zahřátí na vysokou teplotu mohou být tyto minerály rozdrceny a použity na barvení skla. Smalt se poté začal hojně používat v Itálii v období 17. století, kdy se ve směsích s olovnatou bělobou používal k malbě nebes.

Smalt slábne ve směsích s jinými pigmenty; transparentnost materiálu způsobuje ve skutečnosti jeho ztrácení se. Nejlépe je použit ho samostatně v tenkých glazurách, jasná modrá barva je velmi odolná a trvanlivá. Jeho nejvhodnější použití je ve vodových technikách; v oleji se tato skelná modrá barva často stává neviditelnou, neboť sklo má stejný index lomu jako uschlý olej. Tento jev je pozorován na uschlých malbách; pokud je malba vlhká, modrá barva je viditelná, po zaschnutí nikoliv. Tomuto efektu lze zabránit přidáním příměsi do smaltu, nejčastěji již zmíněné olovnaté běloby.

2.1.2. Plniva - běloby

Olovnatá běloba / $2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ /

Tento malířský pigment smíchaný s olejovitými látkami slouží jako malířská barva. Olovená běloba se také jinak nazývá kremžská běloba a získává se působením par kyseliny octové na olovo. Jelikož obsahuje olovo, je velmi jedovatá.

Používala se od samých prvopočátků malířství až do 19. století téměř bezvýhradně. Jejimi přednostmi je silná krycí schopnost a vysoká rychlost schnutí (zvláště v oleji). Prosyhá v celé své vrstvě, proto je nanejvýš vhodná do spodních vrstev obrazu. Má také velmi silnou regenerační schopnost – ve tmě zežloutne a ztmavne, ale po pár hodinách na osvětleném místě se jí vrací její původní barevnost. Nehodí se do alkalického prostředí, a proto je nevhodná pro fresku či alkalickou temperu.

Nevýhodou tohoto plniva je fakt, že v přítomnosti sirovodíku tmavne za vzniku sulfidu olovnatého PbS , to ale platí pouze u slabě pojených barev jako je např. akvarel [6].

Barytová běloba /BaSO₄/

Barytová běloba, neboli síran barnatý, je jeden z nejstálejších pigmentů, jeho krycí schopnost je však velmi slabá. Používá se proto výhradně jako plnivo, dále do podkladů a na opravy.

2.1.3. Pojiva – olej a žloutková tempera

Olejové barvy se skládají z kvalitních pigmentů třených ve vysychajícím oleji, nejčastěji se používá olej lněný, makový či ořechový [7]. Použitým těchto olejů vzniká hustá barevná pasta, která se následně nanáší na připravený podklad. Na kvalitě a poměru oleje a pigmentů závisí i samotná barevnost a trvanlivost celého díla, při velkém poměru oleje barva žloutne, při malém množství oleje barva naopak praská. Olejomalba byla v historii odvozena od malby temperou nahrazením olejovo-vodní emulze lněným olejem při současném použití nevodních médií a ředidel. Cílem je především dosažení lazurních efektů, které tempera neumožňuje, dále pak plynulejší přechod mezi barvami a malba do ještě nezaschlé předchozí práce. Olejomalbu lze použít na všechny podklady, nejčastěji se aplikuje na šepsované plátno a překližky. Olejomalba se po zaschnutí zpravidla opatřuje závěrečným lakem.

Mezi nejužívanější oleje v malířství patří lněný, tvořící základ většiny olejových barev, dále terpentýnový, polymerovaný lněný, makový, ořechový a levandulový.

Lněný olej

Jedná se o nejdůležitější pojivo při přípravě olejových barev. Snahou je, aby byl co nejčistší, proto se k jeho čištění používají různé techniky. Dobré vlastnosti má z tohoto hlediska olej lisovaný (ze semen lnu) za studena. Hojně se užívá i polymerovaný lněný olej, který se vytváří zahříváním. Tento má potlačenou tendenci ke žloutnutí a velmi pomalu schne.

Naproti tomu *tempera* je barva, jejíž pigment je pojen emulzním (voda+olej), obvykle vodou ředitelným pojivem, která je po zaschnutí (odpaření) opět nerozpustná. Tempera byla v minulosti používána na řadu materiálů (je dominantní technikou např. antické malby), jako je dřevo, překližka, papír a textil. Jako pojivka se v temperě mohou použít i jiné druhy emulze, nejčastější je žloutková či vaječná, dále se objevují emulze kaseinové, voskové či škrobové.

2.2. Spektroskopické techniky

2.2.1. Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je moderní analytická metoda, kterou lze stejně jako infračervenou spektroskopií použít k identifikaci látek a ke kvalitativní i kvantitativní analýze. Ramanova spektroskopie je zvláště významná při studiu organických a amorfních látek. Výhodou je možnost detailního studia složitých heterogenních směsí anorganických a organických látek.

V Ramanově spektroskopii [8] na vzorek dopadá silné monochromatické záření ze zdroje, kterým je obvykle laser. Většina tohoto záření je vzorkem rozptýlena, přičemž vlnočet dopadajícího a rozptýleného záření je stejný. Tento jev je nazýván Rayleighův rozptyl. Vedle toho však malé množství záření (přibližně 1 foton z milionu) získá po interakci se vzorkem vlnočet jiný, tzn. že mezi vzorkem a zářením došlo k výměně energie. V tomto případě dochází k nepružným srážkám fotonů s vibrujícími molekulami, při nichž molekula přijme od fotonu část energie a přechází do nekvantovaného stavu. Je-li následně vyzářená energie menší než energie přijatá, sledované rozptýlené záření bude mít menší vlnočky než záření absorbované a ve spektru se vedle čar odpovídajícím Rayleighovu rozptylu objeví i soubor čar s menšími vlnočky, které nazýváme Stokesovy čáry. Naopak, bude-li vyzářená energie větší než přijatá, ve spektru se objeví čáry s vyššími vlnočky a těm říkáme anti-Stokesovy.

Ramanova spektroskopie má oproti jiným analytickým technikám mnoho výhod – je bezpečná, citlivá, specifická a nedestruktivní [9]. Je to technika, která může být provedena jak s minimálním množstvím vzorku, tak i přímo na zkoumaném předmětu, bez odběru vzorku. Analýza vzorek nijak nepoškodí ani nepozmění, je tedy možné ho použít pro další analýzu jinou technikou. Další výhodou je schopnost zaostřit excitační paprsek na velmi malý bod, jehož rozměr v závislosti na zvolené vlnové délce laseru je kolem 1 μm . Touto metodou je možné spolehlivě identifikovat chemické sloučeniny a studovat mezimolekulové interakce, a to díky pozorování pozic a intenzity Ramanových pásů. Neexistují dvě různé molekuly, které by vykazovaly shodné Ramanovo spektrum. Intenzita rozptýleného záření se vztahuje k množství přítomného vzorku. Tyto dvě skutečnosti umožňují získat ze spektra velmi dobrou kvalitativní i kvantitativní informaci o vzorku. Ramanova spektroskopie rovněž poskytuje informace o molekulové struktuře látek a vede tak k jejich jednoznačné identifikaci. Ukázalo

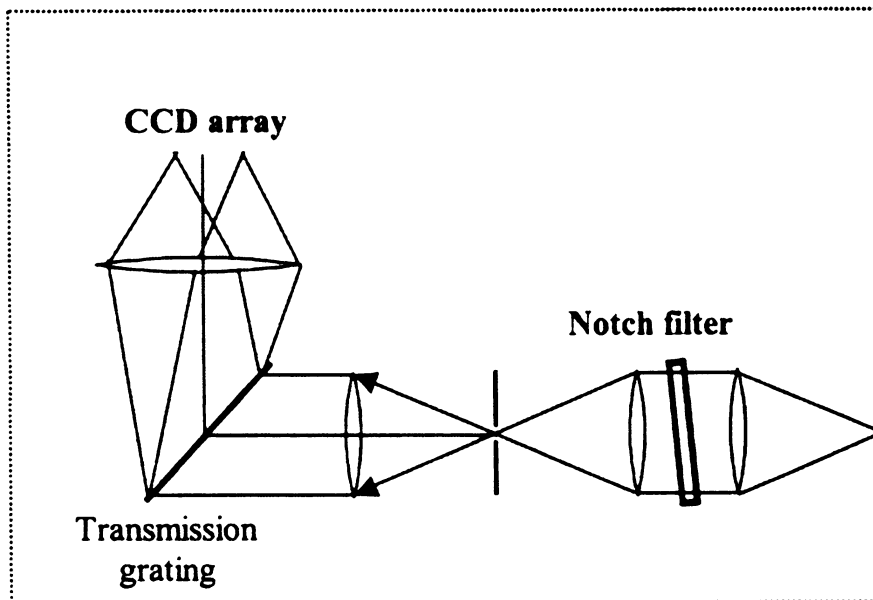
se, že na základě této analýzy je možné odlišit od sebe dvě látky se stejným zastoupením prvků či se stejnou stechiometrií, ale s rozdílnou krystalovou strukturou.

Vibrační stavy zkoumané Ramanovou spektroskopií jsou totožné se stavy v reflexní IR spektroskopii [8]. Tyto dvě spektroskopické techniky se v podstatě doplňují. Vibrace, které mají silný projev v IR oblasti jsou obvykle v Ramanově spektru slabé. Naopak vibrace např. nepolárních funkčních skupin jsou velmi silné v Ramanově záznamu a nevýrazné v IR oblasti. Často se tedy Ramanova spektroskopie užívá v kombinaci s IR spektroskopií, aby tak poskytl kompletní spektroskopickou analýzu vzorku.

Ramanův spektrometr v současnosti může použít jednu ze dvou základních technologií měření spektra – disperzní Ramanovu spektroskopii nebo FT-Ramanovu spektroskopii. Každá z těchto technik má své vlastní výhody a každá je vhodná k určitým specifickým analýzám.

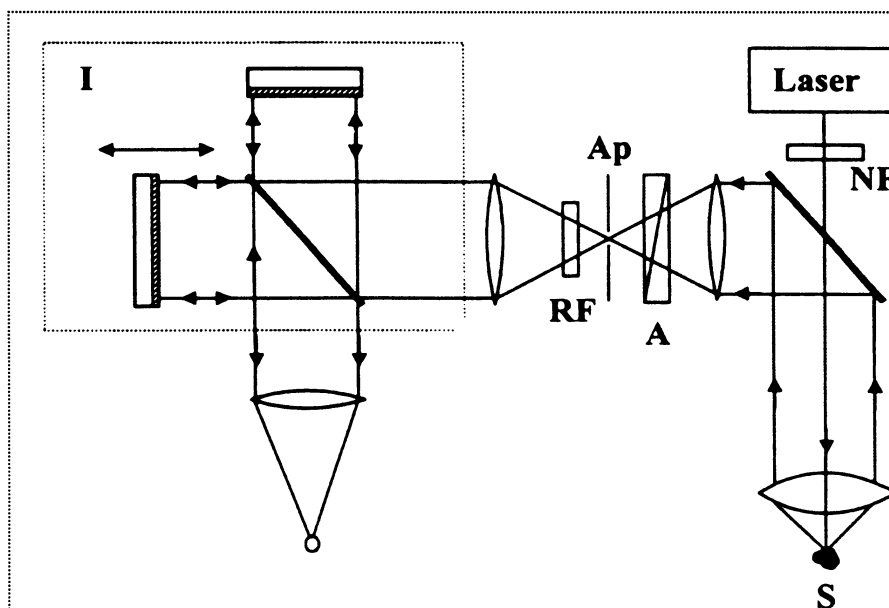
2.2.1.1. Disperzní Ramanova spektroskopie versus FT-Ramanova spektroskopie

Disperzní Ramanova spektroskopie [10] je založena na využití excitačního záření převážně ve viditelné oblasti. Rozptýlené záření pocházející z interakce fotonů budícího záření (laseru) se vzorkem je rozloženo na mřížce a detekováno pozičně citlivým detektorem (viz obr.1). Mnoho vzorků za normálních podmínek nevykazuje absorpční pásy ve viditelné oblasti a navíc detektory záření mají v tomto pásmu jednotnou odezvu. Nevýhodou tohoto klasického provedení je jeho citlivost vůči fluorescenci, která může Ramanovo spektrum kompletně zakrýt. Obvykle je fluorescence 4-8 krát silnější než je intenzita Ramanova rozptýleného záření. Fluorescence se vyskytuje často ve znečištěných a organických materiálech [9]. Nabízí se několik řešení tohoto problému. Lze měnit vlnovou délku laseru a tak oddělit Ramanovo spektrum od fluorescenčního spektra. Někdy se prodloužením expozice laseru podaří fluorescenci „odbarvit“ a zmírní se tak její vliv. Nejjednodušší cesta, jak se fluorescence zbavit, je zkoumat různá místa vzorku, až nalezneme bod s nejnižší fluorescencí, neboť materiály vykazující fluorescenci nejsou rovnoměrně distribuovány.



obrázek 1 – Schéma disperzního Ramanova spektrometru

Situace se podstatně změní, jestliže se použije zdroj excitačního záření v NIR oblasti a interferometr (viz obr. 2). Negativní vliv fluorescence se téměř odstraní užitím Nd:YAG laseru, který je schopen eliminovat fluorescenci i termální rozklad vzorku. Energie kvanta Nd:YAG laseru při 1064 nm je pouze 46% z kvanta Ar^+ laseru při 488 nm. Dané množství energie u většiny vzorků nestačí k vyvolání fluorescence. Tato výhoda měření v NIR oblasti má však i své stinné stránky. V NIR oblasti všechny sloučeniny obsahující vazby X-H- (X je jakýkoliv prvek) vykazují absorpční pásy overtonů a kombinačních vibrací. Ty mohou značně snížit intenzitu Ramanova spektra a tím zkomplikovat kvantitativní analýzu.



obrázek 2 – Schéma FT-Ramanova spektrometru

Ve velké míře se tedy používají k vytvoření Ramanova spektra přístroje s Fourierovou transformací (*FT-Ramanova spektroskopie*) [11], kdy je Ramanův signál zesílen použitím interferometru. Tato technika poutá bezprostřední zájem v okruhu analytických chemiků a spektroskopistů; zvláště těch zabývajících se organickými materiály. Její hlavní výhodou je rychlost měření spektra, která umožňuje akumulaci spektra a zvýšení intenzity signálu, který za normálních podmínek není příliš silný. Delší vlnová délka YAG laseru zabraňuje vzniku fluorescence, která dlouhou dobu znesnadňovala měření mnoha organických látek. Další výhodou FT-Ramanova uspořádání, opět výsledek využití NIR laseru, je excitace spektra bez jakýkoliv rezonančních faktorů. To znamená, že intenzita spektrálních pásů poskytuje mnohem lepší informace o koncentraci jednotlivých chemických složek. Další faktor mající zásluhu na rychlém a kladném přijetí FT-Ramanovy spektroskopie je dostupnost vysoce kvalitního propracovaného softwaru pro práci se spektry, který byl vyvinut speciálně pro FT-Ramanovo uspořádání. Spektrometrický systém rovněž nevyžaduje tak častou kalibraci. Mnoho výhod přináší i přítomnost interferometru – měření signálu při všech vlnových délkách současně, vysoká přesnost měření vlnové délky v celém spektru a další.

Hlavní nevýhodou FT-Ramanovy spektroskopie je pak delší skenovací čas a nutnost vyšší intenzity laseru. Klesá rovněž síla signálu v závislosti na vlnové délce při rozptylu. Signál je detekován při všech vlnových délkách současně a tedy úroveň šumu je v celém spektru konstantní. Kromě toho, sloučeniny obsahující Fe či Cu, které mají absorpční pásy v NIR oblasti, fluoreskují nebo se rozkládají při excitaci záření o vlnové délce 1064 nm.

Po porovnání obou měřících technik lze závěrem říci, že *disperzní Ramanova spektroskopie* je obecně citlivější, spektra lze získat za kratší dobu a při nižším výkonu budícího laseru (vyšší vlnová délka excitačního záření), na druhou stranu je zde negativní vliv fluorescence. Tento problém úspěšně řeší *FT-Ramanova spektroskopie*, nicméně nižší energie budících fotonů zde vede k nezbytnosti vyšší intenzity laseru a delšího skenovacího času. Z toho vyplývá i konkrétní využití těchto technik. Disperzní Ramanova spektroskopie je ideální pro analýzu menšinových složek a tmavých vzorků, uplatňuje se v polovodičovém a mikroelektronickém průmyslu, v geologii atd. Naopak FT-Ramanova spektroskopie nachází uplatnění ve farmacii, petrochemickém, textilním a papírenském průmyslu, v analýze polymerů a v dalších oblastech [12].

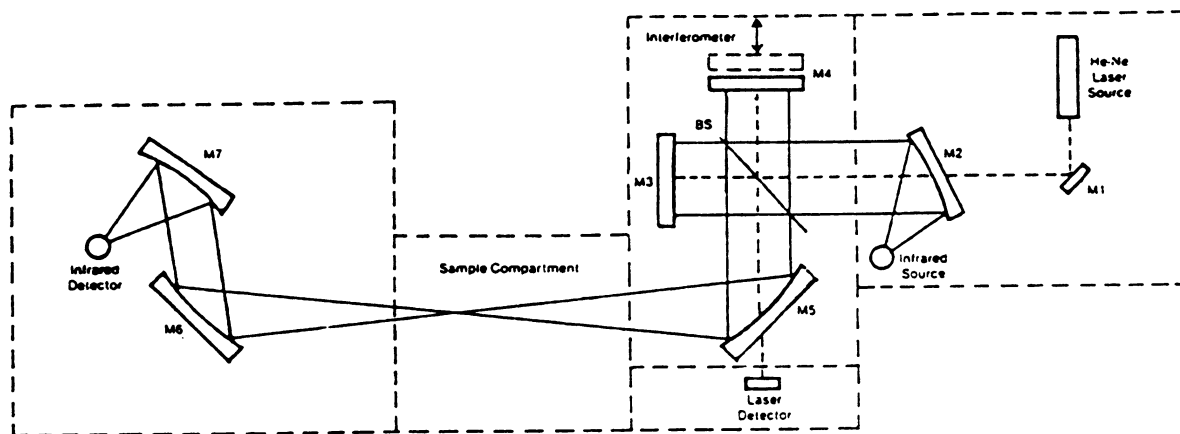
2.2.2. Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie [13] je analytická technika určená především pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin a také pro stanovení anorganických látek. Tato technika měří pohlcení infračerveného záření o různé vlnové délce analyzovaným materiálem. Infračerveným zářením je elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek 0,78 – 1000 mm, což odpovídá rozsahu vlnočtů 12800 – 10 cm⁻¹. Celá oblast bývá rozdělena na blízkou (13000 - 4000 cm⁻¹), střední (4000 - 200 cm⁻¹) a vzdálenou infračervenou oblast (200 - 10 cm⁻¹), přičemž nejpoužívanější je oblast střední.

Principem metody je absorpce infračerveného záření při interakci se vzorkem, při níž dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Analytickým výstupem je infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti energie na vlnové délce dopadajícího záření nebo častěji vlnočtu.

Dříve byl jako jediný přístroj k měření v infračervené oblasti používán disperzní infračervený spektrometr s mřížkovým monochromátorem. Toto měření bylo doprovázeno řadou obtíží, např. velkým šumem ve spektru, nízkou citlivostí a navíc záznam spektra se získával velmi pomalu. Na konci minulého století byla poprvé v infračervené spektroskopii aplikována matematická operace, tzv. Fourierova transformace (FT). Touto operací se interferometricky získaný signál převedl na infračervené spektrum.

Ve srovnání s klasickým disperzním spektrometrem má FTIR spektrometr (viz obr. 3) řadu pozitiv, tím hlavním je rychlejší získání záznamu. Přístroj je možné propojit s mikroskopem, který umožní zaměření infračerveného paprsku na malou plochu vzorku (desítky μm). Velkou výhodou je také vyšší citlivost a rozlišovací schopnost přístroje. Získaný záznam je pak celkově kvalitnější [10].



Obrázek 3 – Optické schéma FTIR spektrometru.

Infračervená spektra se v současnosti získávají kromě klasické transmisní techniky také technikami reflexními.

2.2.2.1. Reflexní techniky

Infračervené záření dopadající na vzorek může být absorbováno, zrcadlově (spekulárně) odraženo nebo difúzně rozptýleno.

Spekulární reflektance

Spekulární (zrcadlová) reflektanční technika je založená na měření změny intenzity záření odraženého od lesklé plochy vzorku [10]. Spekulární reflexí (bývá nazývána též pravá nebo Fresnelova reflexe) je ta část odraženého záření, která splňuje Snellův zákon, tzn. úhel odrazu se vzhledem k makroskopické rovině vzorku rovná úhlu dopadu.

Intenzita odraženého paprsku od povrchu je závislá na úhlu dopadu záření, optických (index lomu) a absorpčních vlastnostech vzorku a na povrchu analyzovaného materiálu. Obecně platí, že se zvyšujícím se úhlem dopadajícího záření (bráno od normály k povrchu) se zvyšují intenzity pásů.

Reflexní absorpce

Tato technika je založena na průchodu infračerveného záření tenkou vrstvou analyzovaného materiálu, který je nanesen na reflexní podložce. Reflexní-absorpční dráha paprsku je dvojnásobná oproti transmittanční dráze, která je dána tloušťkou vzorku. Citlivost

techniky je 10x – 20x vyšší než transmittanční technika a spektrum je velice podobné transmittančnímu.

Touto technikou bývají analyzovány tenké filmy materiálů nanesených na kovových podložkách a vzorky, které nemohou být měřeny na průchod nebo jinými technikami. Silně absorbující materiály, vysoce odražející záření, poskytují spektrální pásy podobné derivaci spektra zvané „Restrahlens band“, které mohou být upraveny pomocí Kramers Kronigova algoritmu, který je součástí software dodávaného s infračerveným spektrometrem. Spektra pozadí (background spectrum) jsou obvykle získána proměřením spektra zrcátka nebo kovového materiálu, na kterém je umístěna analyzovaná vrstva vzorku.

Difúzní reflektance

Pro studium rutinní analýzy práškových vzorků byla vyvinuta technika difúzní reflektance. Při této technice se infračervené záření přivádí na práškový vzorek, část je absorbována, část je odražena ve formě spekulární složky a část je rozptýlena. Poslední efekt je nazýván jako difúzní reflektance a bývá v literatuře označován jako DRIFT nebo DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) [14].

Technika difúzní reflektance spočívá ve fokusaci infračerveného paprsku na pevný vzorek, difúzně rozptýlené záření je pak převedeno vhodným optickým zařízením na detektor spektrometru. Intenzita difúzně reflektančního spektra je vyjádřena v lineárních jednotkách Kubelka - Munkových, které odpovídají jednotkám absorbance ve spektru měřeného technikou KBr tablety. Spekulární a reflektanční složka záření je závislá na velikosti částic a distribuci velikosti částic. Pro reprodukovatelnost měření je proto důležité rozmělnit vzorek na velikost částic mezi 10 a 20 μm a reprodukovatelně plnit vzorkovací kelímek. Důležitá je též úprava výšky vzorkovacího kelímku pro maximální zisk energie.

Při použití DRIFTS techniky jsou vzorky měřeny v práškovém stavu ve směsi se substráty, které jsou obvyklé v konvenční infračervené spektroskopii (KBr, KCl apod.) nebo jsou vzorky měřeny v čisté formě. Vzhled spekter studovaných vzorků bez přítomnosti substrátu není ovlivněn přítomností vody v substrátu a nedochází k reakcím mezi substrátem a vzorkem, např. k iontové výměně.

Mezi další výhody difúzní reflektance patří rychlá příprava vzorku pro analýzu zahrnující pouze mletí vzorku nebo přímé měření pevných vzorků, široká škála forem vzorků od práškových, pevných až po měření vzorků adjustovaných na brusném papíře z karbidu křemíku, nebo přímé měření skvrn získaných tenkovrstvou chromatografií. Technika DRIFTS

je vysoce citlivá a je vhodná i pro mikroměření. Další výhodou je horizontální, reprodukovatelná základní linie spektra, vhodná pro přesné odečítání spekter.

2.2.3. Vědecké metody v umění

Poprvé byly vědecké metody k identifikaci uměleckých pigmentů užity v roce 1818 Sirem Humphreym Davym, britským vědcem známým pro své experimenty se „smějícím se“ plynem a jeho vynálezy bezpečné lampy. Prezentoval Britské královské společnosti zprávu s názvem „Pokusy a pozorování barev užitých v malbách starověku“, která vypovídala o jeho pokusech chemicky analyzovat nátěry získané ze zdí starověkých ruin a artefaktů z Pompejí. [15]. Ačkoliv Sir Davy užil pro svou chemickou analýzu „pouze bezvýznamný atom barvy“, jeho vzorky byly obrovské ve srovnání s tím, jaké velikosti vzorků se používají pro dnešní analýzu.

V současnosti existuje řada různých technik, které je možné použít pro identifikaci pigmentů v uměleckých dílech. Patří sem např. skenovací elektronová mikroskopie, techniky využívající rentgenové paprsky – rentgenová difrakční analýza, rentgenová fluorescence, dále infračervená či Ramanova spektroskopie [16].

2.2.3.1. Ramanova spektroskopie v umění

Již v dřívějších dobách byla velká snaha o důkladné prozkoumání a analyzování uměleckých děl a materiálů, z kterých jsou vytvořena. Tato snaha však dostala nový impuls s rozvojem nedestruktivních analytických technik [17]. Hlavní složkou uměleckých děl jsou pigmenty. Jejich analýza má hlavní význam pro uchování uměleckých děl, neboť vede k detailní charakteristice materiálů, je důležitá pro určení stáří a pravosti děl, stejně tak i k návrhu vhodného restaurátorského postupu. Ve skutečnosti může toto přispět i k odhalování padělků, jestliže známe dobu, kdy se který pigment poprvé objevil (například pruská modř se nemůže vyskytovat na obraze starším než z 18. století). Analýza pigmentů tedy poskytuje kvalitní informace o stáří díla a tím i o jeho pravosti. V oblasti uchovávání uměleckých děl se díky identifikaci pigmentů získávají cenné poznatky o tom, v jakých podmínkách konkrétní díla skladovat, vystavovat a restaurovat. Například díla, v kterých byla nalezena barviva citlivá na světlo jako karmín či indigo, se vystavují jen při nezbytně nutném osvětlení a na omezenou dobu.

K analýze pigmentů bylo použito mnoho metod; některé však byly destruktivní, což je činí pro tuto oblast nevhodnými. Jako velmi účinná technika pro zkoumání uměleckých materiálů se ukázala *Ramanova spektroskopie*, neboť je bezpečná, citlivá, specifická, nedestruktivní a vyžaduje minimální množství vzorku.

Ramanovu spektroskopii lze aplikovat na různorodé umělecké předměty, na části fresek, kusy keramiky, rukopisy atd. Tato metoda se v restaurátorské praxi používá hlavně k analýze anorganických pigmentů, neboť mají výrazné a snadno reprodukovatelné spektrum. Analýza organických pigmentů je limitována hlavně kvůli nízkým obsahům barviva v pigmentu a také kvůli časté fluorescenci. Ramanova spektroskopie byla použita jako doplňková metoda k identifikaci jednotlivých zrn materiálů v barevné vrstvě. Na rozdíl od FTIR-mikrospektroskopie měří mnohem menší plochy a nedochází tak k průměrování vrstev v nábrusu. Ramanova spektroskopie však není použitelná pro celkovou analýzu v reálných vzorcích, ale je velmi vhodná k identifikaci určitých složek směsi. Pro kompletní analýzu je nutné Ramanovu spektroskopii zkombinovat s jinými analytickými metodami.

První zpráva [18] o uplatnění FT-Ramanovy spektroskopie v oblasti umění, která se týkala analýzy pigmentů, byla publikována v r.1984. Následné roky přinesly velký rozmach této metody a s tím spojené velké množství publikací a studií. FT-Ramanova spektroskopie je ideální analytická metoda pro analýzu uměleckých materiálů, zvláště pak pigmentů, neboť kombinuje vlastnosti jako citlivost a spolehlivost s nedestruktivností a odolností proti interferencím.

Identifikace látek se provádí následně porovnáním naměřených spekter s knihovnou Ramanových spekter. Klasická knihovna Ramanových spekter uměleckých materiálů byla vytvořena ze spekter naměřených při excitaci ve viditelné oblasti při vlnových délkách 780, 647, 632 a 514 nm. Studie provedená v laboratořích Christophera Ingolda na universitě v Londýně [19] rozšířila tuto knihovnu o dalších 22 spekter a dále bylo v rámci této studie proměřeno více než 60 pigmentů, minerálů a poživ FT-Ramanovou mikroskopií s excitací v infračervené oblasti při vlnové délce 1064 nm. Z nich byla pak sestavena databáze FT-Ramanových spekter uměleckých materiálů. Tyto materiály lze rozdělit do tří skupin: první obsahuje většinu pigmentů, přírodních i syntetických, které byly hojně užívány již v minulosti. Ty jsou abecedně uspořádány do tabulek dle své barvy. Druhou skupinu tvoří omezený počet novějších organických pigmentů, používaných až po roce 1900. Třetí skupina pak obsahuje organické i anorganické materiály, které sice nepatří mezi pigmenty, ale byly rovněž nalezeny v uměleckých dílech, a to minerály, pojiva, laky. V jedné tabulce jsou pak uvedeny látky, pro které je velmi obtížné či prakticky nemožné Ramanovo spektrum vůbec

získat. Cílem této studie bylo nejen vytvořit databázi FT-Ramanových spekter, ale také porovnat oba typy měření, jak ve viditelné, tak v NIR oblasti.

Na univerzitě v Catanii v Itálii bylo Ramanovou spektroskopií analyzováno 99 pigmentů s cílem vytvořit jejich databázi. Spektra byla naměřena při třech excitačních vlnových délkách (531,5, 632,8 a 780 nm). Bylo tedy analyzováno 99 pigmentů, a to jak v suché formě, tak aplikované v různých technikách (vaječná tempera, kaseinová tempera, olej a freska). Databáze si klade za cíl pomoci určit, při jaké vlnové délce je nejlépe v dané technice pigment analyzovat, v kterých technikách je pigment viditelný nejlépe a ve kterých případech prakticky vůbec [20].

Stejným způsobem byla vytvořena i knihovna 45 referenčních Ramanových spekter minerálů, které mají vztah k oblasti umění a archeologii [21].

Konkrétní aplikace Ramanovy spektroskopie v oblasti umění

Na univerzitě v Ghentu v Belgii byla provedena studie, jejíž předmětem bylo pokusit se od sebe odlišit přírodní a syntetickou formu konkrétního pigmentu, a to indiga [22]. K analýze vzorků indiga byla použita mikro-Ramanova spektroskopie. Vzorky indiga ze tří různých zdrojů – jedno indigo syntetické a dvě přírodní z rostlin *Isatis tinctoria* a *Indigofera tinctoria* – byly studovány Ramanovou spektroskopií; pro každý vzorek bylo naměřeno 5 spekter a ta byla dále zpracována chemometrickými metodami (PCA - *principal component analysis* - analýza hlavních komponent, LDA - *linear discriminant analysis* - lineární klastrovací analýza). K odstranění interferencí způsobených fluorescencí pozadí se při této metodě zkoumal vliv 1. a 2. derivace na klasifikaci látek. Přestože je syntetické indigo s přírodním chemicky totožné, ukázalo se, že Ramanova spektroskopie v kombinaci s vhodnými chemometrickými metodami umožňuje rozlišení mezi oběma typy pigmentů. Indigo bylo touto metodou identifikováno na současných textiliích (jeans) a středověkých rukopisech.

Indigo bylo i předmětem další studie, která se opět zabývala konkrétním pigmentem. Tato studie byla provedena v Centru vibrační spektroskopie v Kentu ve Velké Británii [23], kdy byla poprvé provedena semikvantitativní analýza indiga metodou SERRS (*surface enhanced resonance Raman spectroscopy* - povrchově zesílená rezonanční Ramanova spektroskopie). Indigo, barva dnes užívaná především v textilním průmyslu, byla v minulosti užívána jako barva i jako pigment, v malířství a tiskařství. Jeho molekula je bez náboje a je nerozpustná ve většině rozpouštědel. Aplikace SERRS na semikvantitativní analýzu indiga byla umožněna použitím stříbrného koloidu s vhodnou modifikací experimentálního postupu,

který vede ke získání a maximalizaci intenzity signálu. Na základě vhodné lineární korelace byla pozorována závislost intenzity pásů při 1151 cm^{-1} na koncentraci indiga v rozmezí 10^{-8} – 10^{-5} mol/dm^3 (byl použit laser o vlnové délce 514,5 a 632,8 nm). Intenzita pásů byla normalizována na vnitřní standard. Rezonanční Ramanovo spektrum vodného roztoku indiga nebylo možné naměřit kvůli jeho malé rozpustnosti a přítomnosti silné fluorescence. Bylo však možné získat Ramanovo spektrum a rezonanční Ramanovo spektrum pevného indiga při obou excitačních vlnových délkách laseru. Detekční limit indiga při SERRS při vlnových délkách 514,5 a 632,8 nm je 9 ppm. Data získaná metodou SERRS poskytují důkaz o tom, že jednoduchá vrstva barvy na povrchu stříbrného koloidu může být pozorována při koncentracích vyšších než $7,85 \cdot 10^{-6}\text{ mol/dm}^3$ pro obě excitační vlnové délky.

Ve větší míře, než jen na jednotlivé pigmenty a složky uměleckých děl, byla Ramanova spektroskopie aplikována na kompletní umělecká díla, která byla následně analyzována jako celek. Svědčí o tom např. studie vytvořená ve spolupráci Národní technické univerzity v Athénách a univerzity v Londýně [24], která se zabývá intenzivní analýzou dvou post-byzantských ikon ze 16.století – Madony s Ježíškem a sv. Antonína. K analýze bylo použito více nedestruktivních a mikroanalytických technik, mezi nimi i disperzní Ramanova spektroskopie. Cílem této studie bylo určit správný způsob uchování ikon, míru poškození, počet a kvalitu přemaleb a identifikovat použité materiály. Ramanova mikroskopie byla použita k identifikaci pigmentů z obou ikon, jak z originální malby, tak z následných přemaleb a také k určení pojiva. Ukázalo se, že originální malba je tvořena několika přírodními pigmenty (např. žlutý okr, azurit), jako pojivo byl použit vaječný žloutek. V kontrastu s tím jsou následně méně kvalitní přemalby, sestávající převážně ze směsi mínia a uhlíku a také ze syntetických pigmentů (ultramarínová modř, chromová zeleň – směs pruské modři a olova, chromová žluť), jako pojivo byla identifikována směs oleje a vejce.

Ramanovou spektroskopií byla studována nástěnná malba v kapli z 15.století St. Orso Priory palace v Itálii za účelem jejího restaurování. Použití této přenosné techniky umožnilo pracovat zcela nedestruktivně přímo v kapli bez odběru vzorku. Mezi anorganickými pigmenty byly identifikovány azurit, olovnatá běloba, červený a žlutý okr, olovnato-cínčitá žluť a další, rovněž byly identifikovány různé organické substance a několik produktů chemických rozkladů (CaS) [25].

Na Univerzitě uměleckých studií v Milánu na katedře anorganické chemie byla provedena rozsáhlá analýza pigmentů z cyklu fresek z 11.století, které byly objeveny v malém alpském kostelíku na severu Itálie. Byla použita velká škála technik – mikro Raman, mikro

FT-Raman, mikro FT-IR, za účelem dosáhnout kompletní a průkazné identifikace palety pigmentů. Byly důkladně zhodnoceny výhody a omezení každé z použitých technik. Umělecká hodnota cyklu fresek a náboženská úloha v době jejich vzniku, jsou demonstrovány přítomností cenných a důkladně propracovaných materiálů. Z modrých pigmentů byly identifikovány azurit a lapis-lazuli [26].

V Laboratořích infračervené a Ramanovy spektroskopie ve Francii byla provedena studie [27], která je součástí rozsáhlé analýzy uměleckých materiálů, zvláště pak pigmentů. Zabývá se zkoumáním barevných materiálů z děl francouzských umělců 19. století a snaží se nalézt vztah mezi uměleckou a technickou stránkou díla. Mimo jiné bylo analyzováno dílo fr. malíře Constantina Guyse (1802-1892). Jelikož v dílech tohoto umělce silně převažuje barva modrá, zaměřila se studie právě na tuto barvu. Bylo odebráno více než 70 vzorků modré barvy ze 43 Guysových maleb. V nich byly Ramanovou spektroskopií identifikovány tři modré pigmenty – pruská modř, kobaltová modř a fr. ultramarín. Spektra těchto pigmentů jsou navzájem velmi podobná. Není patrný téměř žádný rozdíl, ať jde o jakýkoliv odstín barevné vrstvy nebo vzorku, modrý či zelený. Zelené tóny totiž mohou být i výsledkem působení modrých odstínů na papír. Pruská modř byla identifikována ve všech analyzovaných vzorcích a je také jediným pigmentem nalezeným na venkovních malbách. Toto barvivo je známé již staletí a jeho nález v Guysových obrazech neposkytuje žádné převratné informace. Guys používal rovněž modrý papír na dopisy i na některé malby, na jeho obarvení byla použita opět pruská modř, v menší míře i ultramarín.

V další studii byla analyzována kresba přisuzovaná Botticellimu, která je uchovávána v Biblioteca Classense v italské Raveně. Pro analýzu tohoto rukopisu byla použita mikro Ramanova spektroskopie a LIBS. Nejčastěji používané modré pigmenty ve středověkých rukopisech a jiných písemnostech jsou azurit a lapis-lazuli. Azurit je pigment na bázi mědi, barvicí složka lapis-lazuli je lazurit. Znalost chemického složení materiálu je nezbytná při studiu psaných dokumentů, zde rukopisů. Konkrétně v tomto případě byl analyzován azurit (azzurro della magna $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) a lapis-lazuli (ultramarín modrý $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_n$) ze studovaného rukopisu, stejně tak jako různé směsi těchto pigmentů nanesených na pergamen s cílem simulovat podklad rukopisu. Na pergamen se naněs čistý lazurit, čistý azurit, směs lazuritu a azuritu v poměrech 1:1, 4:1 a 1:4. Ve studované kresbě se modré tóny oblohy mění od temného odstínu ve vrchní části až po modro-zelenou na spodní oblasti. To dokazuje použití směsi barev, ne jen jednoho modrého pigmentu. Nejpravděpodobnější je kombinace některého z měďnatých pigmentů – azuritu nebo malachitu s některým pigmentem na bázi olova. Excitace 514,5 nm v Ramanově spektru ukazuje na přítomnost lazuritu ve

všech zkoumaných oblastech nebe. Excitace 647 nm indikuje u stejných vzorků přítomnost oxidu olova, pravděpodobně PbO, který byl přidán do modrého pigmentu, aby se získal požadovaný odstín. Obsah oxidu olova je téměř nulový u tmavých odstínů a jeho zastoupení roste ve světlých odstínech modro-zelené. První hypotéza udávala, na základě dvou souborů dat ze dvou použitých metod, přítomnost lapis-lazuli, měďnatého pigmentu a olovnaté běloby. Z těchto výsledků však nelze určit, zda jsou pigmenty nanесeny v jedné vrstvě jako jedna směs nebo jsou nanесeny jednotlivě ve více samostatných vrstvách. Proto byla použita ještě třetí technika – α -PIXE, která může vyřešit tento problém. α částice totiž pronikne do vzorku a na první vrstvě se zastaví, ta se zanalyzuje a α částice pokračuje na další vrstvu, kde se opět zastaví – jsme tedy schopni zjistit počet vrstev a co která z nich obsahuje. Byly identifikovány tyto prvky – Al, Si, Cu, Ca, Pb, S. Byla vyslovena hypotéza o použití dvou pigmentů v různých vrstvách; spodní vrstva obsahuje měďnatý pigment, vrchní obsahuje lapis-lazuli a je velmi tenká. Ramanova spektroskopie velmi dobře identifikovala čisté pigmenty – azurit i lazurit, ve směsích byly oba pigmenty rovněž dobře identifikovány, není možné ale získat informaci o množství jednotlivých pigmentů, vzorky pro poměry 1:1 a 4:1 jsou téměř totožné. LIBS odhalila přítomnost pigmentů i nečistot (Mg, Al u azuritu, Fe, Mg, Ti a Ca u lazuritu). Pokud porovnáme podíl Al/Cu a Na/Cu směs azurit/lapis-lazuli, tento podíl se se změnou procentuálního zastoupení výrazně mění. Výsledek této analýzy nám tedy dává, na rozdíl od Ramanovy spektroskopie, i informace o procentuálním zastoupení jednotlivých pigmentů ve vzorku. Celkově záměry této analýzy ukazují na nutnost použití více jak jedné analytické techniky pro získání kvalitních a průkazných výsledků. Zvláště kombinace elementární informace získané z LIBS, vibrační informace získané z Ramanova spektra a použití α -PIXE se ukázala jako velmi výhodná, výsledky jsou velmi průkazné a navíc všechny použité metody jsou nedestruktivní, což je pro analýzu historických artefaktů velmi podstatné [28].

Další zkoumání konkrétních uměleckých děl proběhlo v laboratořích Ghetské univerzity v Belgii [29]. Disperzní Ramanovou spektroskopií byly analyzovány miniatury ze středověkého rukopisu a porcelánová deska z 19. století. Z miniatury bylo odebráno malé množství vzorku barevné vrstvy a provedena analýza; porcelánová deska byla analyzována přímo jako celek, bez odebrání vzorku. Pro analýzu rozměrných a obtížně transportovatelných uměleckých děl je nutné odebrat alespoň minimální množství vzorku; v případě menších děl je možné provést analýzu přímo na daném díle. Na základě srovnání spekter získaných z analyzované miniatury s knihovnou spekter bylo identifikováno několik pigmentů, např. azurit a rumělka. V oblasti 1600 - 1000 cm^{-1} je několik pásů, které jsou charakteristické pro vibrace vazeb C=O, C-C a C-H; odpovídají tedy organickému pojivu použitému v rukopisu. Na

základě porovnání těchto pásů s referenčními spektry pojivových materiálů byl jako hlavní složka organického pojiva identifikován ester kys. palmitové. Na porcelánové desce byly identifikovány pigmenty rumělka, ultramarín, pruská modř a chromová žluť. Tato studie je ukázkou toho, že k analýze stačí jen minimální množství vzorku a že se v některých případech dá odběru vzorku vyhnout úplně a provést tak přímou analýzu díla.

Mikro-Ramanova spektroskopie spolu s plynovou chromatografií a ultrafialovou fluorescenční fotografií byla použita ke studiu několika fresek v opatství Sv. Giovanniho Evangelisty v italské Parmě [30]. Toto zkoumání bylo provedeno v místních univerzitních laboratořích. Restaurování několika kaplí umožnilo srovnání mezi dvěma malíři 16. století – Parmigianina a Michelangela Anselmiho. Mikro-Ramanova spektroskopie určila paletu barev užitou těmito umělci, zahrnující identifikaci bílých, žlutých, červených, hnědých, zelených, modrých a černých pigmentů. Plynová chromatografie v kombinaci s hmotnostní spektroskopií odhalila přítomnost organického pojiva.

Ve všech těchto analýzách konkrétních uměleckých děl se Ramanova spektroskopie ukázala jako vhodná metoda k identifikaci látek a poskytla celkově velmi uspokojivé výsledky v této oblasti.

Nejsou však analyzovány pouze pigmenty z uměleckých děl. Studie provedená ve Velké Británii [31] se zabývala analýzou vzorků žlutých a červených pigmentů z jeskynních maleb z tureckého Çatalhöyüku a britského Clearwellu. Vzorky okrů z naleziště v Turecku byly porovnány s okry z Clearwellu za použití IR spektroskopie spolu s Ramanovou spektroskopií a dalšími metodami (absorpční spektroskopie, elektronová mikroskopie). Vzorky z jeskyní z Clearwellu byly v odstínech od žluto-oranžových až po červeno-hnědé. Ty nejtmavší z nich obsahovaly převážně hematit, zatímco světle žluté okry goethit. Okry z turecké jeskyně obsahovaly pouze 1/12 obsahu železa oproti okrům z Clearwellu.

Na univerzitě ve španělském Bilbau na katedře analytické chemie byla provedena vědecká studie pigmentů užívaných při výrobě tapet ve 2. pol. 19. století. Pro tento účel byla vybrána nedestruktivní mikro Ramanova spektroskopie a poskytla velmi cenné informace o tom, jak v 19. století tapetářský průmysl využíval nové materiály ve svých produktech. Byly identifikovány tyto pigmenty – z modrých barev se jednalo o pruskou modř a modrý ultramarín, dále chromová žluť, několik typů červených pigmentů atd. Analytičtí chemikové pak pomocí této metody určili i stáří těchto vzorků tapet. Paleta použitých pigmentů a typ výrobního procesu pak zasadily dataci vzniku tapet do 2. pol. 19. století. [32].

V továrně Santa Isabel v Baskicku ve Španělsku byly v polovině 19. století vyrobeny tapety, které byly nalezeny v Torre de los Varona během restaurátorských prací. Po důkladném vyčištění a restaurování byly na Baskické univerzitě provedeny analýzy pigmentů použitých v tapetách pomocí FT-Ramanovy spektroskopie. Fragменты papíru byly umístěny do vzorníku pro planární povrchy. Pohybem papíru je možné zaměřit laserový paprsek na bod, který budeme analyzovat s prostorovým rozlišením 0,5 mm. Touto metodou je možné zmapovat povrch několika cm² bez potřeby optického mikroskopu. Jelikož je FT-Ramanova spektroskopie naprosto nedestruktivní, vzorky jsou zachovány jako celek v podobě tapety. Poté bylo odebráno minimální množství vzorku ze zelené a růžové plochy tapety a ty byly analyzovány AAS (atomovou absorpční spektroskopií). V obou případech je škoda způsobená odběrem vzorku minimální a naprosto nepostřehnutelná. Detekovány byly tyto látky – BaSO₄, CaCO₃, Pb₃O₄, PbCrO₄, PbO, pruská modř a černý organický pigment (saze). Je velmi důležité vzít v úvahu hloubku průniku laserového paprsku, aby byla spektra správně interpretována. Identifikace pouze 8 pigmentů, které tvoří 12 různých barev, většinou ve dvou různých odstínech, ukazuje na schopnost tehdejších výrobců tapet, kteří dokázali vytvořit širokou škálu barev s minimálními náklady [33].

Na universitě v Lausanne v oddělení analýzy dokumentů byla Ramanova spektroskopie použita jako nástroj k analýze gelového inkoustu. Pro tuto analýzu bylo shromážděno 55 vzorků modrých gelových inkoustů různých obchodních značek z celého světa. Následně provedený předběžný test v metanolu rozdělil inkousty do dvou tříd, a to na bázi barviva (19 – rozpustné v metanolu) a na bázi pigmentu (36 – nerozpustné v metanolu). Následně byly vzorky analyzovány Ramanovou spektroskopií při dvou vlnových délkách (514,5 a 830 nm). Byly identifikovány dva hlavní pigmenty – modrý pigment 15, což je ftalocyanin měďnatý a fialový pigment 23 [34].

Na Londýnské univerzitě v laboratořích Christophera Ingolda byla Ramanovou spektroskopií analyzována kopie Gutenbergovy bible z doby krále Jiřího III, která je exponátem Britské národní knihovny. Účelem tohoto zkoumání bylo stanovit paletu pigmentů, které byly použity v iluminacích. Následnou analýzou byly identifikovány tyto složky – cinnabarit, vermilion (HgS), olovnato-cínčitá žluť, saze, azurit, malachit, křída, olovnatá běloba, sádra atd. Toto zjištění potvrzuje současné informace o tom, jaké materiály se používaly v iluminacích. Jeden pigment se identifikovat nepodařilo, jedná se o organickou, temně růžovou barvu. Paleta pigmentů z této kopie bible byla porovnána s výsledky analýz z dalších šesti kopií (2 z Anglie, 2 z Francie a 2 z Německa). Paleta pigmentů je téměř shodná, i když technika prvotní iluminace je poněkud odlišná. Kopie uložené v Německu mají

paletu pigmentů mnohem širší, obsahuje celkem 16 pigmentů (včetně např. indiga) a je zde použito i několik dražších pigmentů, např. lazurit a zlato [35].

V laboratořích v Thais ve Francii byla provedena studie [36] zabývající se uplatněním Ramanovy spektroskopie v oblasti umění a posuzující výhody a naopak nedostatky této metody. V této studii byly rovněž zkoumány vzorky modré barvy z asi 30ti rukopisů z různých období (r.1000 – konec 20.století). Byly identifikovány dva pigmenty – ultramarín a indigo. Stejným způsobem byly zkoumány i vrstvy červené barvy, kde převažovala rumělka.

Na universitě ve španělském Valladolidu byla analyzována velmi široká kolekce pigmentů z různých uměleckých děl, a to za použití IR a Ramanovy spektroskopie. Tato analýza byla provedena za použití nové metodiky založené na rozvoji specifických databází a identifikačních algoritmů. Porovnání Ramanovy a IR techniky ukazuje, že Ramanova spektroskopie má mnoho výhod jako je jednoduchost, nedestruktivnost a spolehlivost této techniky, tyto vlastnosti v mnoha případech umožňují jednoznačnou identifikaci složek vzorku. Ramanova spektroskopie se v tomto případě osvědčila v určení pigmentů na bázi oxidů a sulfidů, IR spektroskopie zase na uhličitany, sírany a křemičitany [37].

2.2.3.2. Infračervená spektroskopie v umění

Infračervený mikrospektrometr [38] je základní analytický nástroj pro zkoumání a charakterizaci artefaktů, stejně jako pro získávání informací o materiálech, které jsou nezbytné pro stanovení vhodné metody uchování či obnovy artefaktu. Znalosti získané z analýzy materiálu poskytují vědcům důležité informace ke stanovení nejvhodnějšího způsobu uchování a ochrany materiálu.

Infračervená instrumentace položila základy mnoha typům aplikací v uchování uměleckých děl pro analýzu nátěrových vrstev a dalších materiálů. První použití infračervené spektroskopie pro analýzu nátěrových uměleckých materiálů byla publikována v r.1970 panem van't Hul.-Ehrnreichem, který použil IR disperzní spektrometr [39]. O 20 let později byl poprvé použit FTIR spektrometr.

Nyní, o více než 30 let později, je opět podníceno oživení aplikace infračervené spektroskopie v oblasti uchování a obnovy uměleckých děl [40]. Cíl infračervené spektroskopické analýzy je v mnoha směrech podobný jako v dalších oblastech – je důležité získat maximum informací z minima vzorku.

Infračervená spektroskopie se užívá při charakteristice hlavních komponent v uměleckých dílech. Její všestrannost je hlavní výhodou při analýze materiálů jako jsou malby,

nátěry, kameny, korozní materiály, textil či fotografický materiál. Pro některé vzorky může sloužit jako přehledná metoda pro klasifikaci materiálů, přednostně před jinými typy analýz. Může být použita i pro kvantitativní změny během rozpadu či stárnutí.

Konkrétní aplikace infračervené spektroskopie v umění

Byla provedena spektroskopická studie maleb odstraněných ze sochy z 15.století zobrazující sv. Wolfganga, která je umístěna ve Státním uměleckém muzeu [41]. Byla získána infračervená spektra jednotlivých složek a následně porovnána s referenčními spektry známých uměleckých pigmentů a materiálů. Některé z identifikovaných pigmentů patří mezi relativně moderní pigmenty, nejspodnější vrstva nátěru je však prokazatelně složena z materiálů shodných s materiály ze středověku. V odebraných nátěrech byly identifikovány tyto pigmenty: čínský jíl, lac dye, pruská modř, saténový okr, ultramarínová modř a červeně. Hlavními důvody, proč byla tato studie provedena, byla snaha o identifikaci pigmentů a dalších substancí získaných ze středověké sochy, dále určení, zda stáří všech použitých pigmentů je shodné s datací sochy, rovněž pak charakteristika jednotlivých vrstev pigmentů a chronologie nanášení jednotlivých nátěrů. Infračervená a rentgenová mikrospektroskopie jsou dvě metody, které byly použity právě k identifikaci nátěrů na soše sv. Wolfganga. Infračervená spektra, která mohou poskytovat velmi specifické informace o molekulovém složení vzorku, byla užita jako hlavní nástroj pro identifikaci pigmentů. Naproti tomu data z rentgenové mikroskopie poskytují informace o atomovém složení, čímž utvrzují výsledky získané z infračervené spektroskopie. Rentgenová mikroskopie účinně zastupuje infračervenou spektroskopii v případech, kdy absorbance látek je mimo rozsah detektoru (anorganické látky) nebo tam, kde látky vůbec v oblasti IČ neabsorbují (kovy). Obě techniky vyžadují minimální množství vzorku (30-50 μm). Takto malý vzorek poskytne reprodukovatelná spektra pro obě techniky. Samotné vyříznutí vzorku nátěru z malby vyžaduje velkou zručnost a stabilitu předmětu, ze kterého vzorek odebíráme. Dalším důležitým aspektem odběru vzorku je to, že nátěry, které jsou směsí více než jednoho pigmentu, mohou být v některých případech odděleny jeden od druhého pod stereomikroskopem, a tím je možné následně získat IČ spektrum relativně čistých pigmentů. Vedle toho lze stejným způsobem oddělit od sebe jednotlivé vrstvy nátěru. V tomto konkrétním případě byly odebrány vzorky nátěrů různých barev z různých míst sochy, celkem ze 16 míst. Téměř ve všech odebraných vzorcích byly identifikovány bílé pigmenty, ve kterých masivně převládal uhličitan vápenatý. Na klobouku byl identifikován hnědý pigment – saténový okr. Na rukou, tvářích a tunice byla barva broskvová – směs několika okrů. Na

pláštěnce barva červená – čínský jíl. Na botách byla identifikována modrá barva – silné pásy při 1020 a 1120 cm^{-1} odpovídající vazbám Si-O jasně ukazují na přítomnost ultramarínové modře. Přítomnost tohoto pigmentu potvrzuje i rentgenová mikroskopie, která určila prvky Si, O, Na, Al, S. Na plášti byla identifikována zelená barva, jednalo se o směs modrého a žlutého pigmentu. Intenzivní pás při 2086 cm^{-1} , který odpovídá vibracím C \equiv N skupiny, jasně ukazuje na pruskou modř. Tento závěr potvrzuje i rentgenová mikroskopie, která určila přítomnost Fe. Pouze tři nalezené a identifikované pigmenty jsou stejného stáří jako samotná socha, tedy kolem r. 1500 – uhlíčan vápenatý, lac day a saténový okr. Ostatní pigmenty pocházejí z novější doby, kolem r. 1800.

Metoda FTIR mikrospektroskopie byla použita ve studiu modrých pigmentů na příčných řezech nátěrů, které byly odebrány z uměleckých artefaktů pocházející ze 2. století našeho letopočtu až do roku 1960. Tato metoda společně s jinými spektrálními technikami, kterými jsou mikro-Ramanova spektroskopie, skenovací elektronová spektroskopie, elektronová rentgenová mikrospektroskopie a FTIR spektroskopie s diamantovou celou, poskytla informaci o stupni poškození maleb. Zároveň byla provedena identifikace pigmentů. Z příčného řezu byly také získány znalosti o stratigrafické posloupnosti vrstev v obrazech. Na základě takových poznatků lze určit další manipulaci s obrazem [42].

Spektroskopickými metodami se však neanalyzují pouze pigmenty, ale detailní pozornost je věnována také pojivovým materiálům.

Za účelem rozlišení starověkých malířských médií pomocí FT-IR spektroskopie se další provedená studie [43] zaměřila na přirozené stárnutí přesně definovaných vzorků pojiv; na modifikační účinek typických uměleckých pigmentů na stárnutí těchto médií a na užitečnost těchto objevů při identifikaci neznámých médií. Byly zkoumány vzorky vaječného žloutku, lněného oleje a emulze s přidavkem dalších složek (žloutek+olovnatá běloba, lněný olej+olovnatá běloba, žloutek+hematit). Vzhled infračervených spekter získaných z těchto materiálů je dosti odlišný od spekter obvyklých anorganických pigmentů, toto umožňuje dobré rozlišení mezi těmito materiály a rovněž umožňuje jejich průkaznou detekci v autentických renesančních malbách. V této studii se zkoumaly přirozeně stárnuté (kolem 50ti let) vzorky a porovnávaly se se vzorky, které byly pro tento účel připraveny a byly podrobeny simulovanému stárnutí. Zjistilo se, že starý lněný olej a standard jsou prakticky nerozeznatelné. Termálně urychlené stárnutí čerstvě připraveného filmu ze lněného oleje poskytuje FT-IR spektrum, které je téměř shodné se spektrem získaného z přirozeně stárnutého vzorku stejné výchozí komponenty. Provádět simulované stárnutí u vzorků pojiv a

médií má tedy prokazatelně smysl. Lněný olej má velmi výrazný pás při 1776 cm^{-1} a v oblasti $3600 - 3400\text{ cm}^{-1}$ (OH skupina). Pokud se olej smíchá s olovnatou bělobou, což bylo v renesanční malbě velmi běžné, projevuje se vyšší polymerační efekt, ve spektru vidíme zřetelné pásy při 1622 a 1537 cm^{-1} (uhličitán olovnatý), 1776 a 3512 cm^{-1} (charakteristické pásy lněného oleje). Pokud se olej smíchal s hematitem, dochází k inhibici polymerace, oblast $3600 - 3400\text{ cm}^{-1}$ je velmi nevýrazná a pík 1776 cm^{-1} chybí úplně, nově se objevuje 1746 cm^{-1} /ester/. Vaječný žloutek, další velmi důležité médium rané renesanční malby, je velmi obtížné detekovat v kombinaci se lněným olejem, protože obě tyto látky obsahují estery mastných kyselin. Nicméně, starý vzorek obsahující vaječný žloutek je průkazný díky píkům amidů I a II, respektive 1654 , 1632 a 1542 cm^{-1} , dále 3289 cm^{-1} (N-H vazba) a overtonu amidů kolem 3080 cm^{-1} . Zatímco olovnatá běloba zapříčiňuje rozštěpení vazby amidů II, tak nezakrývá žádný průkazný pík tak jako hematit. Emulze vejce-olej může být indikována díky zredukované absorpenci v oblasti amidů I a II a zintenzivnění píku 1776 cm^{-1} . Tato studie zřetelně ukázala, že FT-IR spektroskopie je velmi užitečná metoda pro charakterizaci starých malířských médií, kdy jsou použity pečlivě připravené vzorky a kdy jsou použité pigmenty jednoznačně určeny. Výsledky demonstrují, že chemické změny jsou spojené jednak s přirozeným nebo termálně urychleným stárnutím olejové vrstvy, jednak s tím, na jaký anorganický pigment je pojivo použito. Výsledky publikované v této studii poskytují spektroskopickou charakteristiku výrazných, na pigmentu závislých chemických změn, které předtím komplikovaly identifikaci lněného oleje ve starých malířských vzorcích.

V průběhu ošetřování obrazů v oddělení restaurování v Tate Gallery v Londýně [44] byly ze tří obrazů odebrány vzorky k následné analýze. Jednalo se o dva obrazy ze 16. a jeden z 19. století. Zjištění použitého typu média bylo velmi důležité pro restaurátory, kteří potřebovali zjistit vhodný materiál pro čištění maleb a také pro umělecké historiky, aby získali dokumentaci o použité technice. K analýze bylo použito několik technik – diferenční scanovací kalorimetrie, FT-IR spektroskopie a termoskopie. Jako první byla nasazena FT-IR spektroskopie, v prvním obraze ze 16. století byly v šedo-bílém vzorku identifikovány píky 2927 , 2857 , 1745 (tyto tři píky ukazují na přítomnost vosku), 1720 , 1655 (vazba C-O, vejce), 1558 (pigment, $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2$) a 689 cm^{-1} (přítomnost oleje). Vzorek modré barvy vykazoval tyto píky – 3542 , 2926 , 2853 , 1737 , 1628 , 1523 , 1395 , 1173 , 1099 , 1046 , 683 cm^{-1} . V prvním obraze ze 16. století bylo nalezeno vaječno-olejové pojivo, podkladová vrstva pak obsahuje přírodní klič. Vzorek z obrazu z 19. století ukazuje na odlišnost doby, ve které vznikl, a to hlavně v odlišnosti použitého materiálu. Oblast oblohy je namalována převážně na vysušeném oleji, spodnější vrstva obsahuje směs oleje a pryskyřice a v některých místech je vzorek navíc

komplikován přítomností proteinových složek a vosku. DSC poskytuje velmi kvalitní informaci pro určení média na makroskopické úrovni, FT-IR a termoskopie jsou vhodné k utvrzení stanovení a k analýze na mikroskopické úrovni. Získané informace byly využity jak při rekonstrukci obrazu, tak i při definování podmínek pro jeho uskladnění.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Přístroje

Reflexní infračervená spektra byla měřena na FTIR spektrometru Magna 760 (Nicolet). Odrazová (neředěné vzorky) a DRIFTS (vzorky ředěné KBr v poměru od 1:5 do 1:40) spektra standardních vzorků byla měřena v intervalu $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ s rozlišením 4 cm^{-1} a počtem 128 skenů na příslušenství EasiDiff (Pike Technologies). Spektra vzorků byla v mikroměřítku měřena na FTIR mikroskopu Inspect IR (Spectra Tech) v rozsahu vlnočtů $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$ s rozlišením 4 cm^{-1} a počtem 256 skenů. Měřena byla plocha o průměru cca $200 \mu\text{m}$. Ke zpracování spekter byl použit program Omnic. Spektra nábrusů reálných vzorků byla měřena na spektrometru Avatar (Nicolet), ke kterému byl připojen mikroskop Quantum (Mattson). Měření bylo provedeno v rozsahu $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$, při rozlišení 8 cm^{-1} , analýza proběhla při 256 skenech.

Ramanova spektra byla měřena na FT-Ramanově modulu Nexus s využitím FTIR spektrometru Magna 760 (fa Nicolet). Měření bylo prováděno v intervalu $3700 - 100 \text{ cm}^{-1}$, rozlišení 4 cm^{-1} , 512 - 1024 skenů. Výkon použitého Nd:YVO₄ (1064 nm) laseru se pohyboval v rozmezí 0,2 - 1,2 W. K následnému zpracování spekter byl opět použit program Omnic. Mikro-Ramanova spektra byla naměřena na InVia reflexním spektrometru (Renishaw), který je vybaven CCD detektorem chlazeným Peltierovým efektem při excitaci diodového laseru 785 nm a výkonu laseru 5% z celkových 20mW. Spektra byla měřena v rozsahu $2400 - 200 \text{ cm}^{-1}$, s rozlišením 1 cm^{-1} a akumulací 15 minut.

3.2. Rozšíření knihovny FT-Ramanových a FTIR spekter

FT-Ramanovou spektroskopií byla měřena další spektra standardů z fondu restaurátorské dílny Akademie výtvarných umění v Praze.

Měli jsme k dispozici 15 čistých standardů, všechny v pevné, jemně krystalické formě. Tyto látky byly měřeny ve formě rozetřených práškových vzorků umístěných v kovovém držáku. Takto bylo možné měřit pouze nebarevné nebo jen lehce zbarvené standardy. Ostatní látky, kam spadala většina pigmentů, bylo nutné nejprve zředit nadbytkem KBr (v poměru 1:5 - 1:20), důkladně zhomogenizovat a teprve poté proměřit.

Pro získání co nejkvalitnějšího záznamu jsme se snažili o naměření spektra při co nejvyšší intenzitě fokusovaného laseru. Vysokou intenzitu laserového paprsku však vydržela jen část standardů (většinou látky nebarevné), ostatní látky takovou odolnost nevykazovaly (intenzivně zbarvené vzorky) a bylo tedy nutné intenzitu laseru snížit na minimum či dokonce přistoupit k měření bez fokusace laserového paprsku. Mnohdy bylo spektrum zkreslené vlivem absorpce atmosférické vlhkosti. Tento jev jsme se snažili eliminovat vhaňením suchého vzduchu do přístroje během měření.

I přes tyto úpravy se však pro některé vzorky Ramanovo spektrum naměřit nepodařilo.

Knihovnu spekter jsme obohatili rovněž o spektra nepojených směsí, modelových nátěrů žloutkové tempéry a olejů studovaných směsí modrých pigmentů (celkem 112 spekter), které byly proměřeny FTIR mikrospektroskopií a FT-Ramanovou spektroskopií.

3.3. Příprava a měření směsí modrých pigmentů

Byly připraveny směsi různých modrých pigmentů s různými typy bělob. Hmotnostní zastoupení jednotlivých složek ve směsi a rozsah koncentrací pro jednotlivé pigmenty byl stanoven po konzultaci s restaurátory Akademie výtvarných umění v Praze na základě jejich praktických zkušeností a dobových receptur.

3.3.1. Indigo + pruská modř + běloba

Směsi dvou modrých pigmentů – indiga a pruské modři byly připraveny v široké škále koncentrací smícháním se dvěma typy bělob. K pigmentům byla přidána olovnatá běloba (viz tabulka 1), analogicky pak byly připraveny i směsi pigmentů s barytovou bělobou.

Tabulka 1 – Hmotnostní zastoupení jednotlivých složek v připravených směsích indiga, pruské modři a běloby

	Indigo	Pruská modř	Běloba
Hmotnostní zastoupení	5%	5%	90%
Hmotnostní zastoupení	15%	15%	70%
Hmotnostní zastoupení	30%	30%	40%
Hmotnostní zastoupení	45%	45%	10%
Hmotnostní zastoupení	10%	20%	70%
Hmotnostní zastoupení	10%	40%	50%
Hmotnostní zastoupení	10%	60%	30%
Hmotnostní zastoupení	10%	80%	10%
Hmotnostní zastoupení	80%	10%	10%
Hmotnostní zastoupení	60%	10%	30%
Hmotnostní zastoupení	40%	10%	50%
Hmotnostní zastoupení	20%	10%	70%

Směsi byly důkladně zhomogenizovány v achátové misce. Následně byla naměřena Ramanova i reflexní infračervená odrazová a DRIFTS spektra těchto sypkých směsí.

3.3.2. Azurit + smalt + běloba

Analogicky byly připraveny směsi jiných dvou modrých pigmentů – azuritu a smaltu, které byly opět smíchány s olovnatou a barytovou bělobou (viz tabulka 2).

Tabulka 2 – Hmotnostní zastoupení jednotlivých složek v připravených směsích azuritu, smaltu a běloby

	Azurit	Smalt	Běloba
Hmotnostní zastoupení	5%	5%	90%
Hmotnostní zastoupení	15%	15%	70%
Hmotnostní zastoupení	30%	30%	40%
Hmotnostní zastoupení	45%	45%	10%
Hmotnostní zastoupení	10%	20%	70%
Hmotnostní zastoupení	10%	40%	50%
Hmotnostní zastoupení	10%	60%	30%
Hmotnostní zastoupení	10%	80%	10%
Hmotnostní zastoupení	80%	10%	10%
Hmotnostní zastoupení	60%	10%	30%
Hmotnostní zastoupení	40%	10%	50%
Hmotnostní zastoupení	20%	10%	70%

3.4. Příprava nátěrů žlutkových temper a olejů

Z připravených sypkých směsí byly připraveny žlutkové tempery a oleje podle dobových receptur.

Žlutková tempera – jako pojivo se použila směs 1 žloutku, 1 dílu lněného oleje, 2 dílů vody a 10ti kapek levandulového oleje. Toto pojivo se smíchalo se směsí pigmentů a běloby v poměru 2:1.

Konkrétně: na 5,27g směsi pigmentů a běloby se použilo 2,5 ml pojiva.

Takto připravená tempera se po důkladném promíchání a propojení nanasla na destičky z bukového dřeva, na které byla předem nanesena vrstva izolace (klih), vrstva plavené křídly a nakonec ještě jedna vrstva izolace. Takto natřené destičky s temperou se daly sušit do sušárny. Destičky se sušily po dobu 3 měsíců pozvolna při teplotě v rozmezí 40 – 50 °C, následně byly dosušeny při teplotě kolem 100 °C po dobu 2 týdnů.

Olej – ke směsi pigmentů a běloby se přidal lněný olej a médium 3 (damara a terpentýnový olej v poměru 1:3), a to v poměrech 1:3:6.

Konkrétně: k 0,1325g směsi pigmentů a běloby se přidalo 0,2 ml lněného oleje (0,317g) a 0,4 ml média 3.

Olej se opět natřel na připravené bukové destičky a ty se umístily do sušárny za stejných podmínek jako žloutkové tempery.

4. VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1. Rozšíření knihovny FT-Ramanových a FTIR spekter

FT-Ramanovou spektroskopií bylo celkem studováno 15 čistých látek – pevných standardů z restaurátorské dílny AVU. 11 standardů (nebarevné nebo jen lehce zbarvené látky) se podařilo naměřit v čisté formě, při poměrně vysoké intenzitě fokusovaného laseru (0,7 – 1W). Zbylé čtyři vzorky byly v různých poměrech (1:1 – 1:10) naředěny KBr, což u dvou látek vedlo ke zkvalitnění spektrálního projevu, dvě látky však ani po ředění nevykazovaly takové Ramanovo spektrum, které by mohlo sloužit k identifikaci daných látek (byl patrný pouze vliv fluorescence či termální emise). FT-Ramanova spektra byla seřazena do databáze v programu Omnic.

Dále byla „Knihovna infračervených a Ramanových spekter uměleckých materiálů“ rozšířena i o vybrané směsi různých modrých pigmentů, jak v práškové formě, tak v podobě modelových nátěrů (celkem 112 spekter). Nepojené směsi byly proměřeny metodou DRIFTS, odrazovou technikou a FT-Ramanovou spektroskopií. Pojené nátěrové vrstvy (oleje a žlutkové tempery) byly měřeny FT-Ramanovou spektroskopií a FTIR mikrospektroskopií.

Abecední seznam látek zařazených do knihovny spekter je uveden v příloze 1 této diplomové práce.

4.2. Spektrální projevy analyzovaných pigmentů

Pokud se v praxi chystáme analyzovat vzorek z konkrétního uměleckého díla, v drtivé většině případů se setkáme se vzorkem ve formě nábrusu, který je zalit v polyesterové pryskyřici. Při výběru vhodné analytické metody musíme mít na paměti, že zvolená metoda musí být zcela nedestruktivní, na druhé straně ale musí poskytnout co nejpřesnější výsledky.

Chceme-li tedy provést detailní analýzu nábrusu, zaměříme nejprve pozornost na čisté složky (pigmenty), dále na koncentrační škálu nepojených směsí a nakonec na nátěrové vrstvy konkrétních směsí.

V našem případě jsme čisté pigmenty a práškové směsi proměřovali FT-Ramanovou spektroskopií a také reflexními technikami FTIR spektroskopie. Pojené směsi ve formě nátěrů

pak byly analyzovány FTIR mikrospektroskopií a FT-Ramanovou spektroskopií, obě tyto techniky se v restaurátorské praxi hojně používají při analýze reálných vzorků.

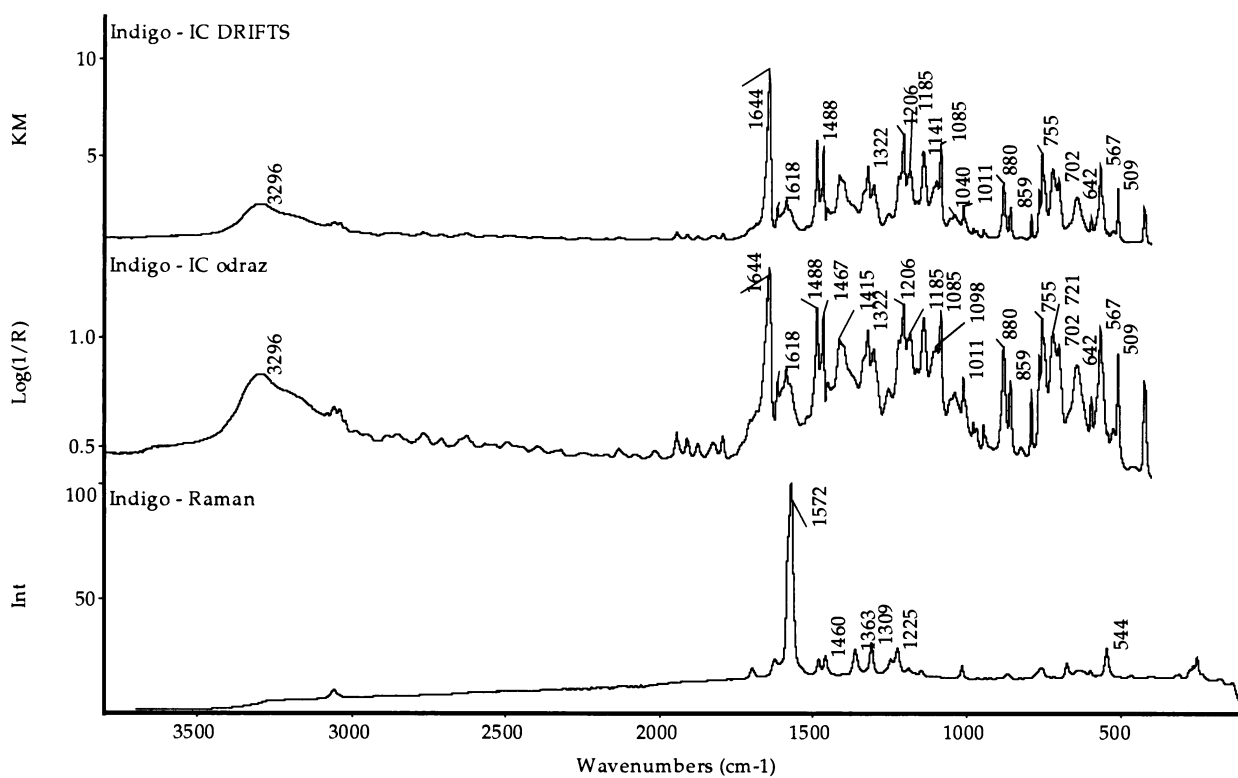
Při analýze technikou FTIR spektroskopie lze dobře interpretovat difúzní (DRIFTS) a spekulárně reflexní spektra. Komplikace nastávají u odrazových spekter reálných vzorků, kdy dochází k prolínání difúzně-reflexní a spekulárně-reflexní složky. Pokud tato spektra porovnáme s DRIFTS spektry, je patrný nárůst intenzit některých pásů, především kombinačních vibrací. Spekulární reflexe se naopak projevuje v oblasti nižších vlnočtů, a to především u intenzivních pásů, které jsou v odrazovém spektru negativně orientovány. Tato skutečnost je velmi dobře patrná např. na spektrálním projevu čistého azuritu (viz obr. 6, str. 36).

4.2.1. Čisté pigmenty

Indigo / $C_{16}H_{10}N_2O_2$ /

Indigo poskytuje v Ramanově i infračervené spektroskopii velmi kvalitní spektrum (viz obr. 4). *Ramanovo spektrum* vykazuje několik významných vibračních pásů – velmi intenzivní pás valenční vibrace C=C při 1572 cm^{-1} , který je analyticky nejvýznamnější a dále méně výrazné pásy valenčních vibrací C=O při 1700 cm^{-1} , C-C při 1363 a 1310 cm^{-1} a vibrace C-H skupin při 3051 cm^{-1} [3].

Indigo v *reflexních infračervených spektrech* poskytuje rovněž kvalitní záznam s řadou intenzivních pásů. V *DRIFTS* spektru nalezneme tyto intenzivní pásy, které umožňují identifikaci pigmentu: 3270 cm^{-1} , 1627 cm^{-1} , 1317 cm^{-1} , 1299 cm^{-1} , 1174 cm^{-1} , 1128 cm^{-1} , 1074 cm^{-1} , 755 cm^{-1} a 564 cm^{-1} . Středně intenzivní pás při 3270 cm^{-1} odpovídá valenčním vibracím N-H skupin. Silné až středně intenzivní pásy v oblasti $1630 - 1580\text{ cm}^{-1}$ odpovídají projevům valenčních vibrací C=O, případně valenčních C–C vibrací substituovaného benzenového kruhu a valenčních vibrací C=C. V oblasti pod 1500 cm^{-1} se nacházejí pásy deformačních vibrací skeletu molekuly. Ve spektru měřeném *metodou odrazu* od neřaděného vzorku byly k identifikaci pigmentu použity pásy při 1644 cm^{-1} , 1615 cm^{-1} , 1589 cm^{-1} , 1488 cm^{-1} , 1467 cm^{-1} , 1322 cm^{-1} , 1206 cm^{-1} a 755 cm^{-1} .

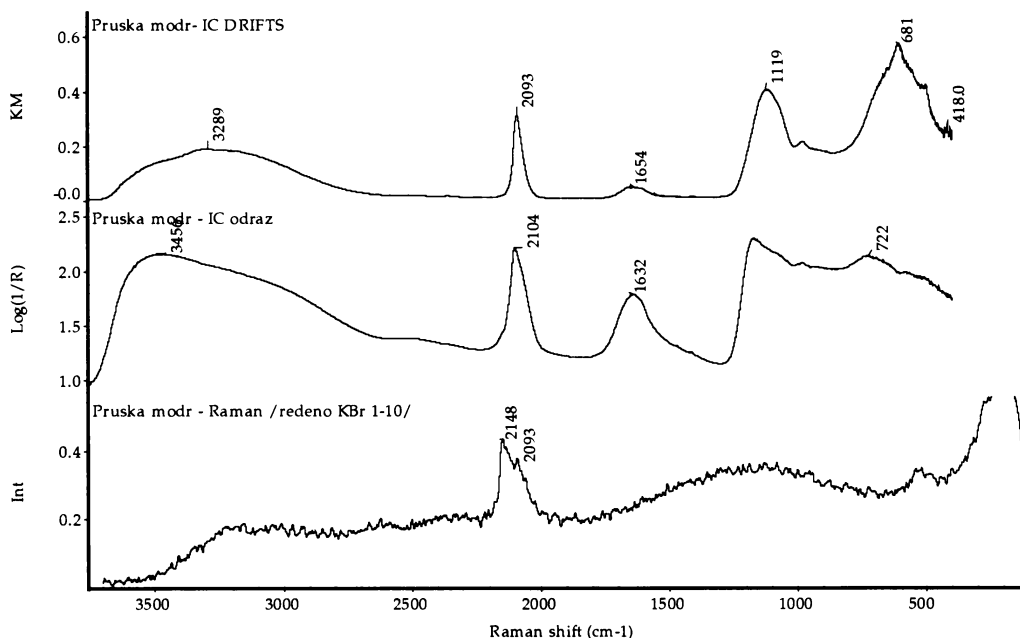


Obrázek 4 – spektrální projevy čistého indiga měřené infračervenou a Ramanovou spektroskopií /Raman – výkon laseru 0,35W, 512 skenů, IČ DRIFTS – ředěno KBr 1:5, 128 skenů, IČ odraz – 128 skenů/

Pruská modř $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Pruská modř (viz obr. 5) je sloučenina, kdy je u čistého vzorku prakticky nemožné získat kvalitní *Ramanovo spektrum* při excitaci v NIR oblasti. U čisté látky je pozorovatelný pouze široký pás fluorescence. Pigment byl tedy naředěn KBr v poměru 1:10. Ve spektru tohoto pigmentu je nejintenzivnější strukturovaný vibrační pás při 2148 cm^{-1} , který odpovídá valenčním vibracím $\text{C}\equiv\text{N}$ skupin [4].

I v *reflexním infračerveném spektru* poskytuje tato látka oproti jiným analyzovaným pigmentům velmi málo výrazných pásů. V DRIFTS spektru nalezneme dva analyticky významné intenzivní pásy, které posloužily k identifikaci pigmentu ve vzorcích. Konkrétně se jedná o pás při vlnočtu 2093 cm^{-1} , který odpovídá valenčním vibracím skupin $\text{C}\equiv\text{N}$, a pás při 610 cm^{-1} , který je projevem valenčních vibrací skupin $\text{Fe} - \text{N}$ [4]. Jelikož je tento pigment srážen kamenecem, jsou ve spektru patrné i vibrační pásy charakterizující kamenec - výrazný pás s maximem při 3289 cm^{-1} ($\nu \text{ OH}$), 1654 cm^{-1} ($\delta \text{ H}_2\text{O}$), 1119 a 981 cm^{-1} (ν_3 a $\nu_1 \text{ SO}_4^{2-}$). V *odrazovém spektru* neředěného vzorku byl zaznamenán posun charakteristického pásu pruské modři s maximem při 2093 cm^{-1} k vyšším vlnočtům, pás při 610 cm^{-1} se ve spektru vůbec neprojevuje. Rovněž vibrační projevy kamence jsou výrazně posunuty k vyšším vlnočtům, především deformační vibrace molekul vody a ν_3 vibrace skupiny SO_4^{2-} (1169 cm^{-1}).

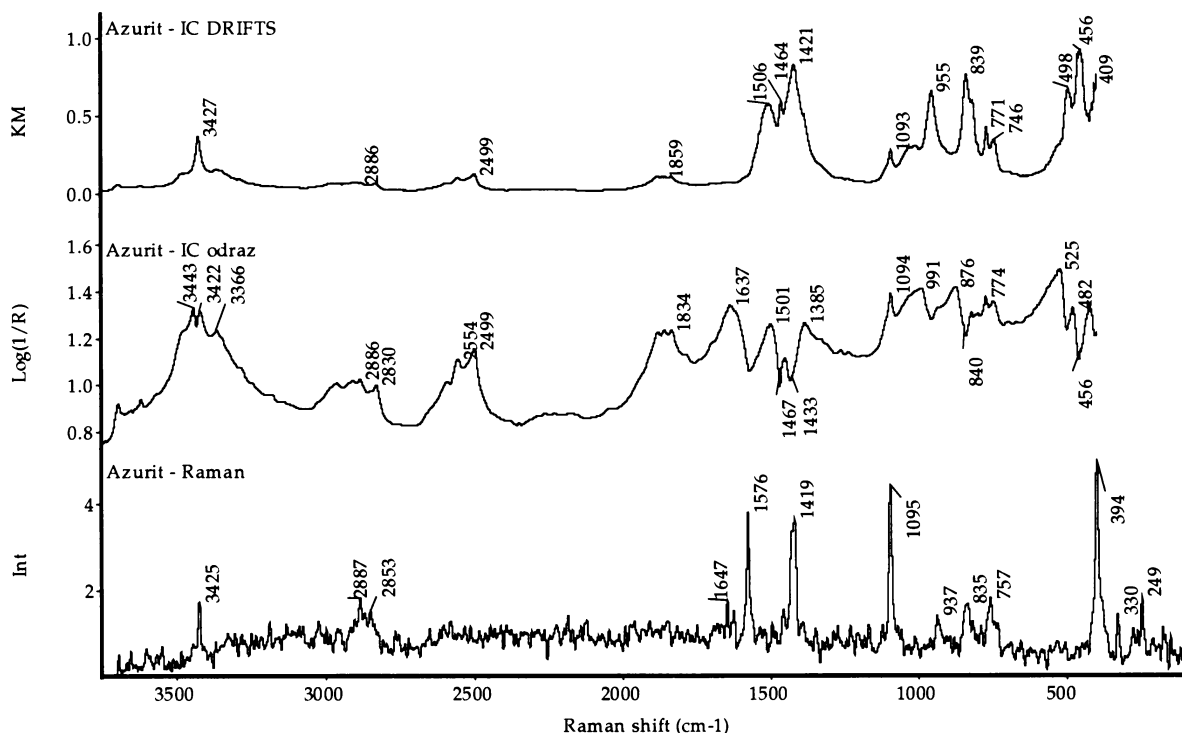


Obrázek 5 – spektrální projevy pruské modři v Ramanově a infračervené spektroskopii /Raman – ředěno KBr 1:20, výkon laseru 0,35W, 1024 skenů, IČ DRIFTS – ředěno KBr 1:10, 128 skenů, IČ odraz - 128 skenů/

Azurit / $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ /

Pro Ramanovo spektrum azuritu (viz obr.6) je typický pás symetrické valenční vibrace ν_1 skupiny CO_3^{2-} s maximem při 1094 cm^{-1} . Pro tento anion jsou dále charakteristické pásy s maximy při 349 , 1429 a 1578 cm^{-1} . Ve spektru je velmi dobře patrný projev valenčních vibrací OH skupiny, a to díky intenzivnímu pásu s maximem při 3425 cm^{-1} .

Pro DRIFTS spektrum tohoto pigmentu je typický intenzivní trojice pásů valenční vibrace CO_3^{2-} s maximy při 1421 (ν_3), 1464 a 1506 cm^{-1} . Další výrazné deformační vibrace se projevují ostrými maximy při 955 cm^{-1} a 839 cm^{-1} (ν_2), je možné také identifikovat pás kombinačních vibrací ν_1 a ν_4 CO_3^{2-} skupiny při 1859 cm^{-1} . Ve spektru je dále velmi dobře patrné intenzivní maximum při 3427 cm^{-1} , které odpovídá vibračním projevům OH skupiny [46]. V odrazovém spektru neřaděného pigmentu dochází ve srovnání s DRIFTS spektrem k posunu některých charakteristických pásů k vyšším vlnočtům či k nárůstu jejich intenzity (např. valenční vibrace OH skupiny). Některé pásy, které jsou v DRIFTS spektru intenzivní (zde např. projev skupiny CO_3^{2-} s maximy při 839 , 1421 a 1464 cm^{-1}), jsou v odrazovém spektru negativně orientovány [45].

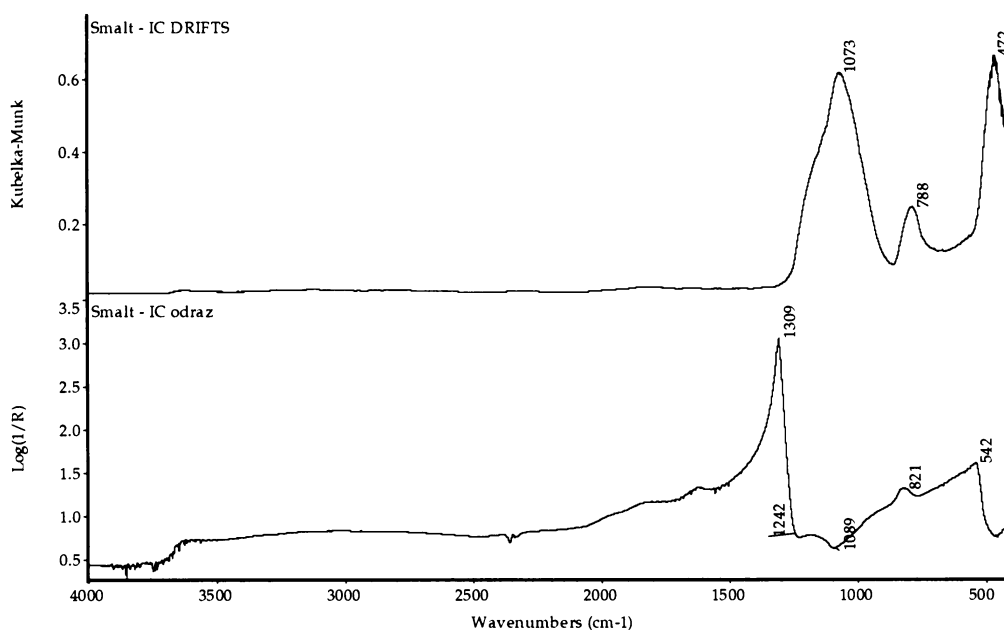


Obrázek 6 – spektrální projevy azuritu v Ramanově a infračervené spektroskopii / Raman – výkon laseru $< 0,1\text{W}$, 512 skenů, IČ DRIFTS – ředěno KBr 1:5, 128 skenů, IČ odraz – 128 skenů/

Smalt /Co₂(SiO₃)₃/

Smalt (viz obr. 7) je sloučenina, kdy je u čistého vzorku nemožné získat kvalitní *Ramanovo spektrum* při excitaci v NIR oblasti. U čisté látky je pozorovatelný pouze široký pás fluorescence. Ani po naředění pigmentu v různých poměrech KBr (od 1:10 do 1:40) se spektrální projev pigmentu nezlepšil. Na základě informací získaných z literatury by se měla ve spektru projevit skupina SiO₃²⁻, a to intenzivními pásy v oblasti 790 a 509 cm⁻¹, ty v našem spektru ale nepozorujeme. Můžeme tedy konstatovat, že v FT-Ramanově spektru nelze smalt ani po důkladném naředění KBr identifikovat.

V *DRIFTS* spektru je možné křemičitanovou skupinu identifikovat na základě tří intenzivních pásů s maximy při 1073 (ν_3), 787 (ν_1) a 467 cm⁻¹ (ν_4), všechny tyto pásy jsou v námi naměřeném spektru velmi dobře patrné. V IČ oblasti je tedy možné smalt identifikovat bez problémů. V *odrazovém spektru* neředěného vzorku opět dochází k posunu charakteristických pásů skupiny SiO₃²⁻ k vyšším vlnovým číslům a rovněž k negativní orientaci některých pásů, které jsou velmi intenzivní v DRIFTS spektru (ν_3) [45].

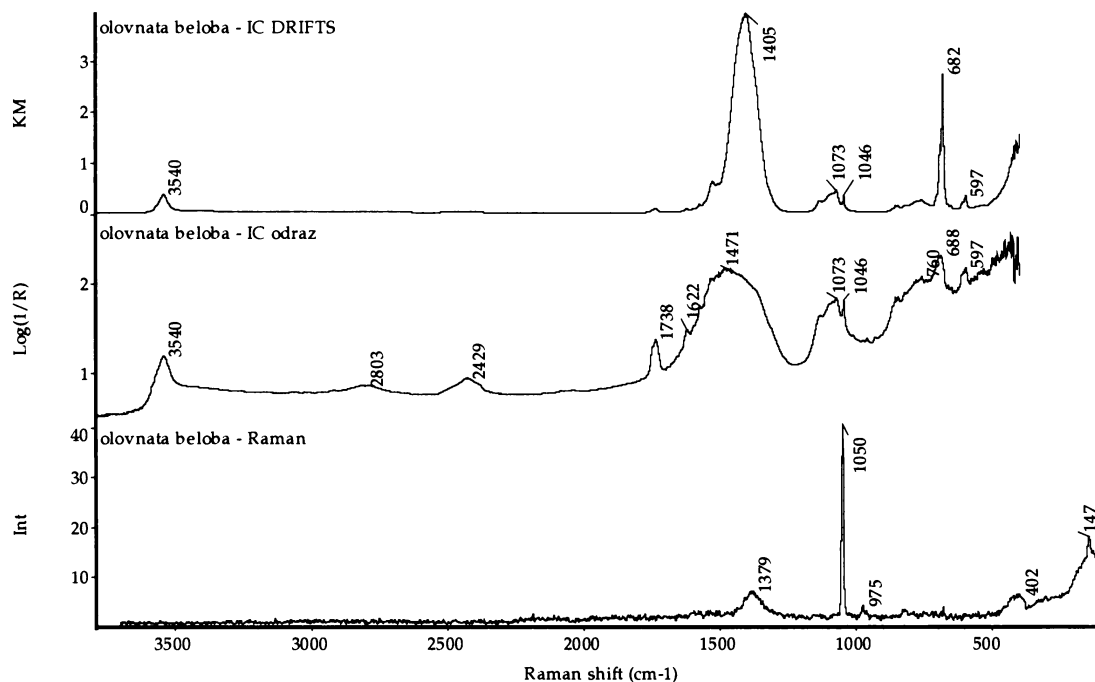


Obrázek 7 – spektrální projevy smaltu v infračervené spektroskopii /IČ DRIFTS – ředěno KBr 1:5, 128 skenů, IČ odraz – 128 skenů/

Olovnatá běloba /2 PbCO₃.Pb(OH)₂/

Olovnatá běloba (viz obr. 8) vykazuje v *Ramanově spektru* typický intenzivní pás symetrické valenční vibrace ν_1 CO₃²⁻ skupiny s maximem při 1050 cm⁻¹. Pro tento anion je dále charakteristický pás s maximem při 1378 cm⁻¹ (ν_3).

Pro *DRIFTS spektrum* tohoto plnidla je typický intenzivním pás anti-symetrické valenční vibrace ν_3 CO₃²⁻ při 1405 cm⁻¹. Další výrazné deformační vibrace se projevují ostrým maximem při 682 cm⁻¹ (μ_4), je možné také identifikovat pás kombinálních vibrací ν_1 a ν_4 CO₃²⁻ skupiny při 1736 cm⁻¹. Ve spektru je dále velmi dobře patrný pás s maximem při 3539 cm⁻¹, které odpovídá vibračním projevům OH skupiny. V *odrazovém spektru* neředitelného materiálu dochází k posunu intenzit charakteristických pásů skupiny CO₃²⁻ k vyšším vlnočtům a k nárůstu jejich intenzity.

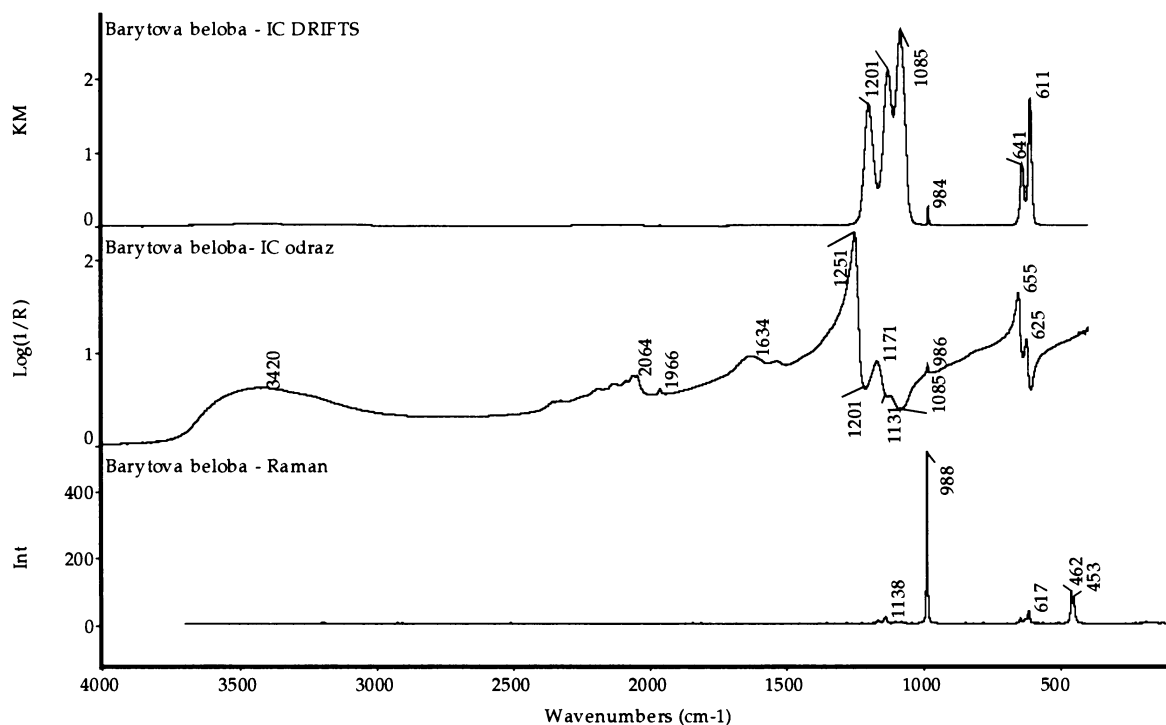


Obrázek 8 – spektrální projevy olovnaté běloby v Ramanově a infračerveném spektru /Raman – výkon laseru 0,5W, 256 skenů, IČ DRIFTS – ředěno KBr 1:2, 128 skenů, IČ odraz – 128 skenů/

Barytová běloba /BaSO₄/

Barytová běloba (viz obr. 9) vykazuje v *Ramanově spektru* pouze jeden intenzivní pás symetrické ν_1 vibrace s maximem při 987 cm^{-1} , který je projevem SO_4^{2-} skupiny.

V *infračerveném spektru* je patrný velmi intenzivní trojice pásů s maximy při 1201 , 1131 a 1085 cm^{-1} (ν_3), který rovněž identifikuje tento anion. Pro skupinu SO_4^{2-} je dále charakteristická asymetrická dvojice pásů s maximy při 641 a 611 cm^{-1} (ν_4). V *odrazovém spektru* dochází ve srovnání s DRIFTS spektrem k posunu některých charakteristických pásů k vyšším vlnočtům a k nárůstu jejich intenzity. Některé pásy, které jsou v DRIFTS spektru intenzivní (zde projev skupiny SO_4^{2-} - trojice pásů s maximy při 1201 , 1131 a 1085 cm^{-1} a dvojice pásů s maximy při 641 a 611 cm^{-1}) jsou v odrazovém spektru výrazně negativně orientovány.

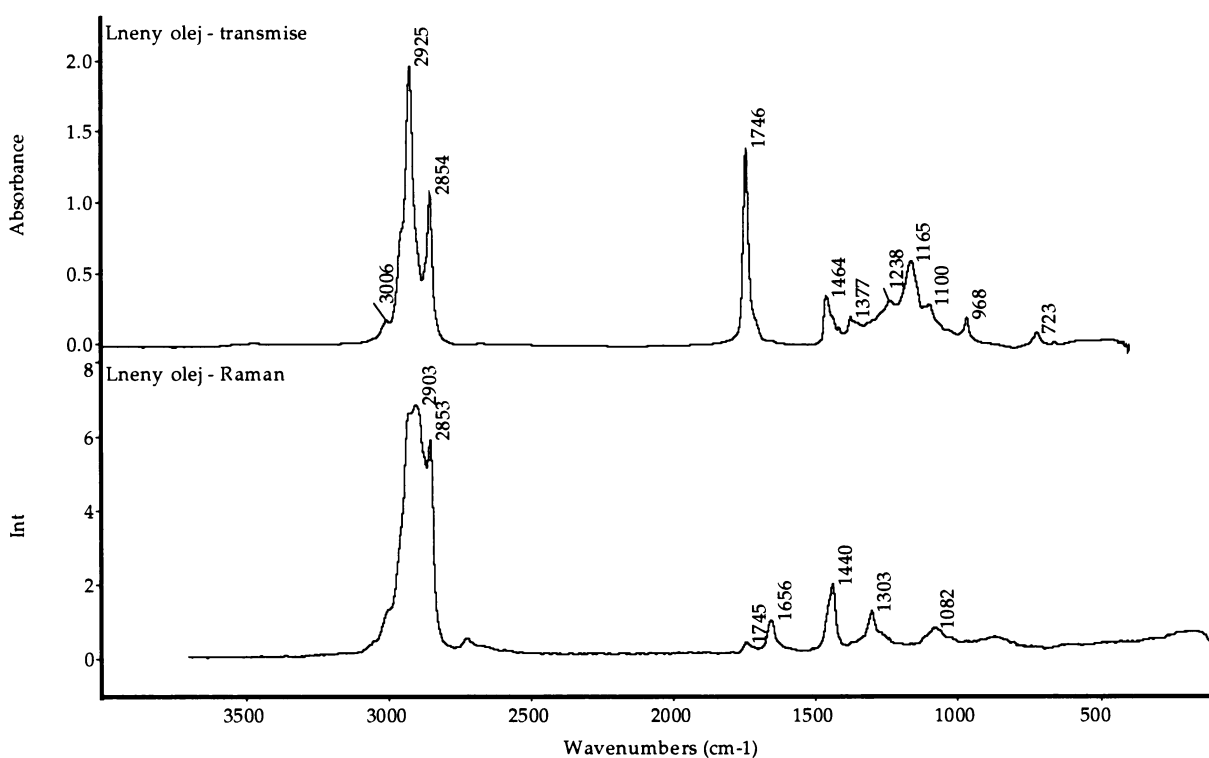


Obrázek 9 – spektrální projevy barytové běloby v Ramanově a infračerveném spektru /Raman – výkon laseru 0,5W, 256 skenů, IČ DRIFTS – ředěno KBr 1:2, 128 skenů, IČ odraz – 128 skenů/

Lněný olej

V Ramanově spektru *lněného oleje* (viz obr. 10) je analyticky nejvýznamnější intenzivní dvojice pásů valenčních CH₂ vibrací s maximy při 2903 a 2853 cm⁻¹. Ve spektru jsou také patrné pásy valenčních vibrací skupin C=O a C=C při 1745 a 1656 cm⁻¹[46].

V infračerveném spektru je patrný intenzivní pás valenčních vibrací C-H, ze kterého vystupují tři maxima. První z nich je projevem =CH vibrací s maximem při 3005 cm⁻¹, další dva při 2925 a 2854 cm⁻¹ jsou projevem skupin CH₂. Velmi intenzivní pás při 1743 cm⁻¹ odpovídá valenční vibraci C=O [47].

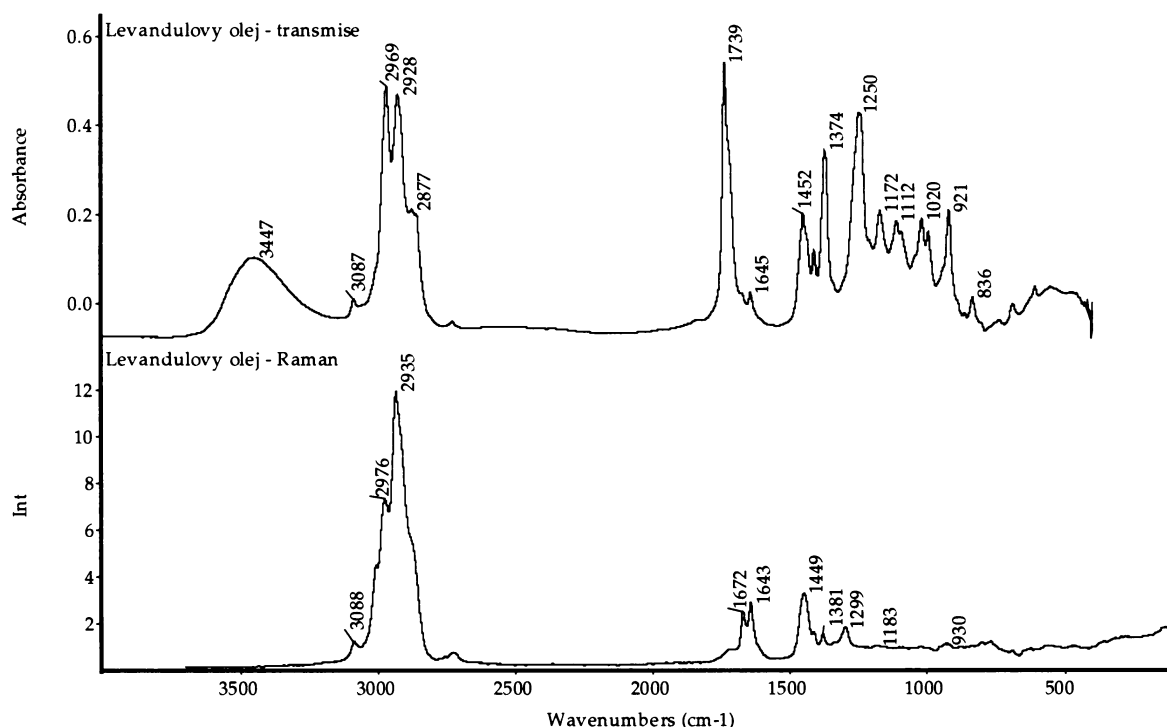


Obrázek 10 – spektrální projevy lněného oleje v Ramanově a infračerveném spektru /Raman – výkon laseru 0,5W, 256 skenů/

Levandulový olej

Ramanovo spektrum tohoto pojidla je velmi podobné Ramanově spektru lněného oleje. Je zde opět analyticky významná dvojice pásů valenčních CH₂ vibrací s maximy při 2935 a 2978 cm⁻¹. Ve spektru jsou také patrné pásy vibrační skupiny C=O a C=C při 1672 a 1643 cm⁻¹[46].

V *infračerveném spektru levandulového oleje* (viz obr. 11) je patrný široký pás s maximem při 3447 cm⁻¹, který je projevem valenčních vibrací OH skupiny. Dále se ve spektru objevují intenzivní pásy při 2969 a 2928 cm⁻¹, které jsou projevem skupiny CH₂. Velmi intenzivní pás při 1739 cm⁻¹ odpovídá valenční vibraci C=O [47].

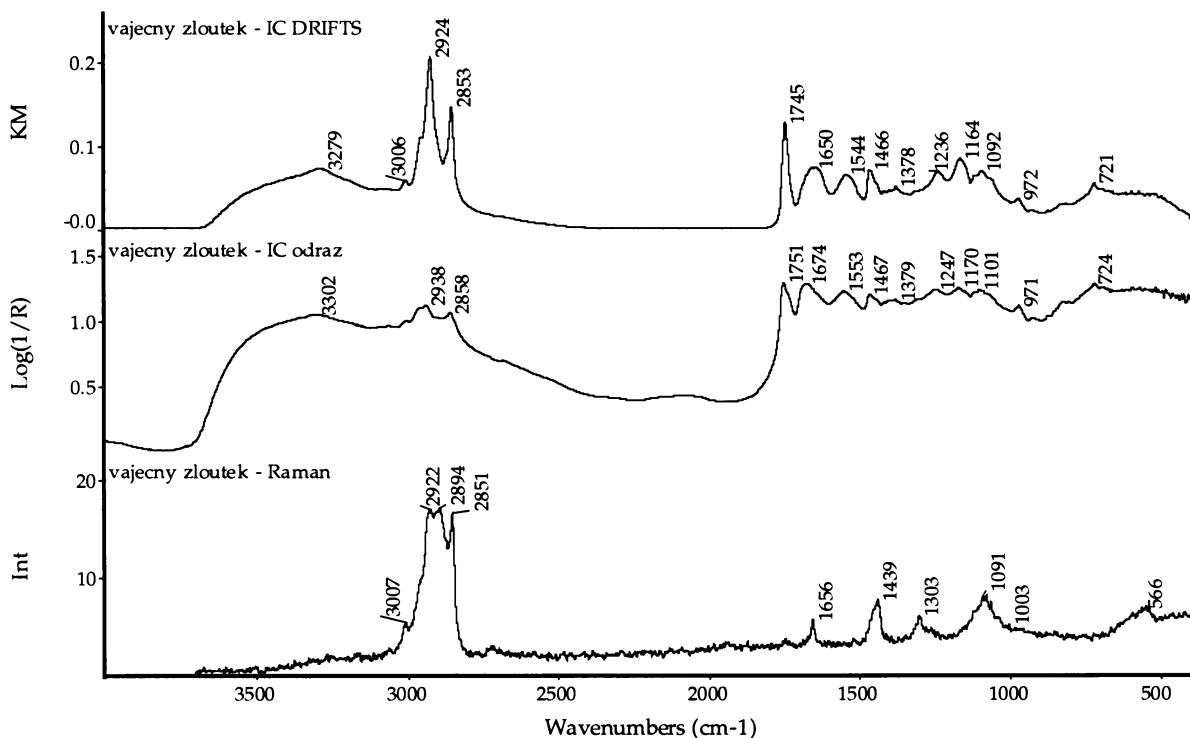


Obrázek 11 – spektrální projevy levandulového oleje v Ramanově i infračerveném spektru /Raman – výkon laseru 0,5W, 256 skenů/

Vaječný žloutek

V Ramanově spektru **žloutkového pojiva** (viz obr. 12) je charakteristická oblast s několika intenzivními maximy. První z nich, nejméně intenzivní při 3007 cm^{-1} odpovídá valenční vibraci skupiny $=\text{C}-\text{H}$. Další maxima při 2922 , 2894 a 2851 cm^{-1} odpovídají vibracím alkylových skupin. V záznamu se rovněž projevují pásy charakteristických vibrací amidové vazby, které jsou pojmenovány jako Amid I – III. Pás s maximem při 1666 cm^{-1} je projevem Amidu I [48].

V *infračerveném spektru* je možné identifikovat mimořádně široký pás s maximem při 3302 cm^{-1} , který náleží valenčním vibracím skupin $\text{N}-\text{H}$ a $\text{O}-\text{H}$. V oblasti $2930 - 2850\text{ cm}^{-1}$ jsou patrné pásy valenčních vibrací alkylových skupin: antisymetrické vibrace CH_3 (2959 cm^{-1}) a CH_2 (2924 cm^{-1}), a dále symetrické CH_2 vibrace (2853 cm^{-1}) [49]. V záznamu se opět projevují pásy charakteristických vibrací Amid I – III. Pás označovaný jako Amid I je možné pozorovat při 1650 cm^{-1} a je projevem valenčních vibrací vazby $\text{C}=\text{O}$ amidové skupiny. Pásky Amidu II (maximum při 1544 cm^{-1}) a Amidu III (1236 cm^{-1}) jsou projevem deformačních vibrací $\text{N}-\text{H}$ a $\text{C}-\text{N}$ vazeb. Intenzivní pás při 1745 cm^{-1} lze přiřadit valenčním $\text{C}=\text{O}$ vibracím olejových složek obsažených ve vaječném žloutku.



Obrázek 12 – spektrální projevy vaječného žloutku v Ramanově a infračerveném spektru I/Raman – výkon laseru 0,5W, 512 skenů, IČ DRIFTS – ředěno KBr 1:10, 128 skenů, IČ odraz – 128 skenů/

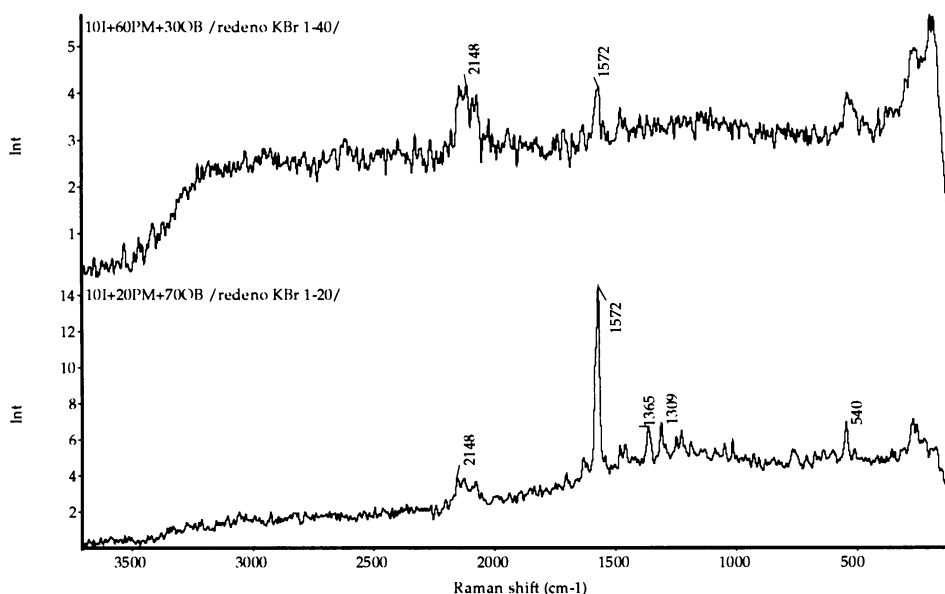
4.2.2. Charakterizace práškových forem a nátěrových vrstev Ramanovou a IČ spektroskopii

4.2.2.1. Systémy směsi - Indigo + Pruská modř + Olovnatá běloba

4.2.2.1.1. Práškové vzorky

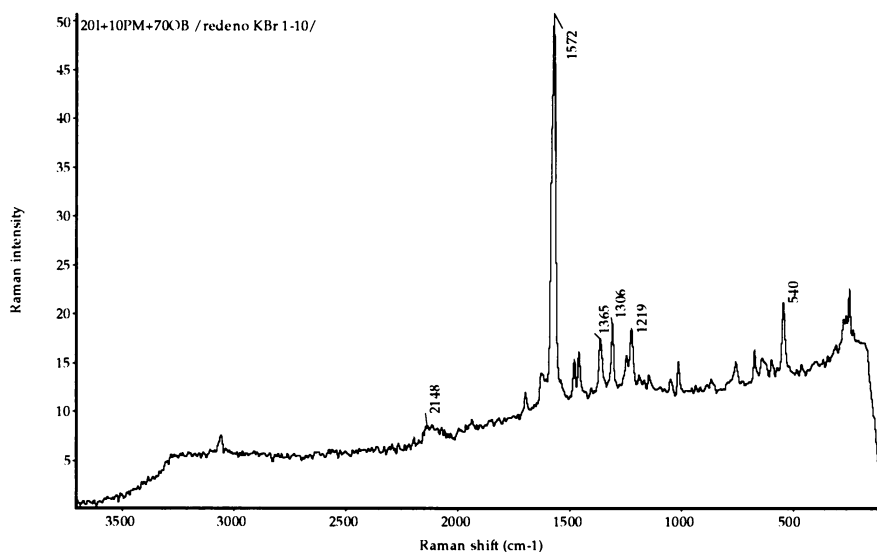
Analýza Ramanovou spektroskopii

V sadě vzorků, ve kterých se zvyšuje procentuální zastoupení *pruské modři* (viz obr. 13), je tento pigment velmi dobře patrný i při nejnižším zastoupení (20%), a to díky výraznému strukturovanému pásu při 2148 cm^{-1} , který je projevem skupiny $\text{C}\equiv\text{N}$ a který se zvyšující se koncentrací pigmentu nabývá na intenzitě. *Indigo* je i při nízké koncentraci (10%) velmi dobře identifikovatelné díky intenzivnímu pásu při 1572 cm^{-1} , který je projevem vibrace vazby $\text{C}=\text{C}$ a díky dalším charakteristickým, méně intenzivním pásům s maximy při 540 , 1309 a 1365 cm^{-1} .



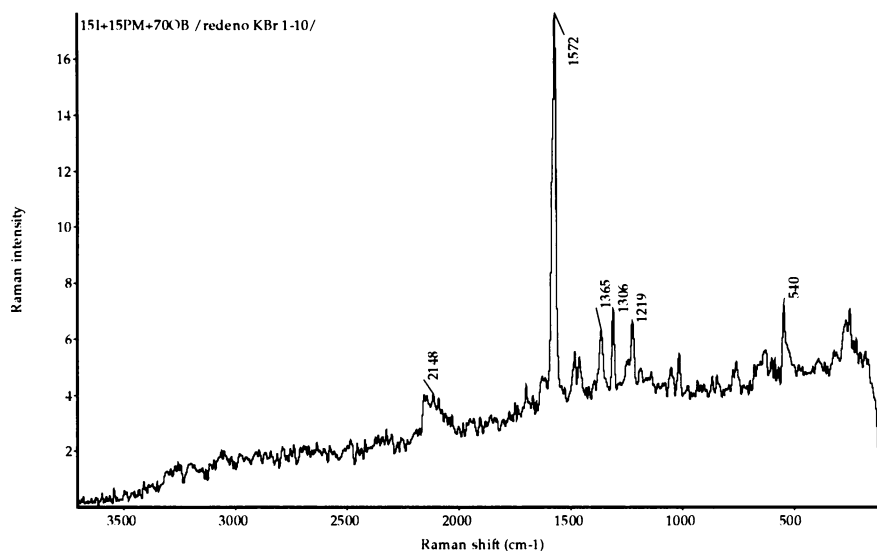
Obrázek 13 – Ramanova spektra práškových vzorků směsi indigo(I), pruská modř(PM) a olovnatá běloba(OB) při narůstající koncentraci pruské modři /výkon laseru 0,5W, 512 skenů, ředění KBr 1:20 – 1:40/

Ve vzorcích, ve kterých se zvyšuje koncentrace *indiga* (viz obr. 14), je tento pigment opět velmi průkazně identifikovatelný v celé škále vzorků. *Pruskou modř* je možné i při tak nízké koncentraci (10%) identifikovat díky jejímu signifikantnímu pásu v oblasti 2148 cm^{-1} .



Obrázek 14 – Ramanovo spektrum práškového vzorku směsi indigo(I), pruská modř(PM) a olovnatá běloba(OB) při vyšší koncentraci indiga /výkon laseru 0,6 W, 512 skenů, ředění KBr 1:10/

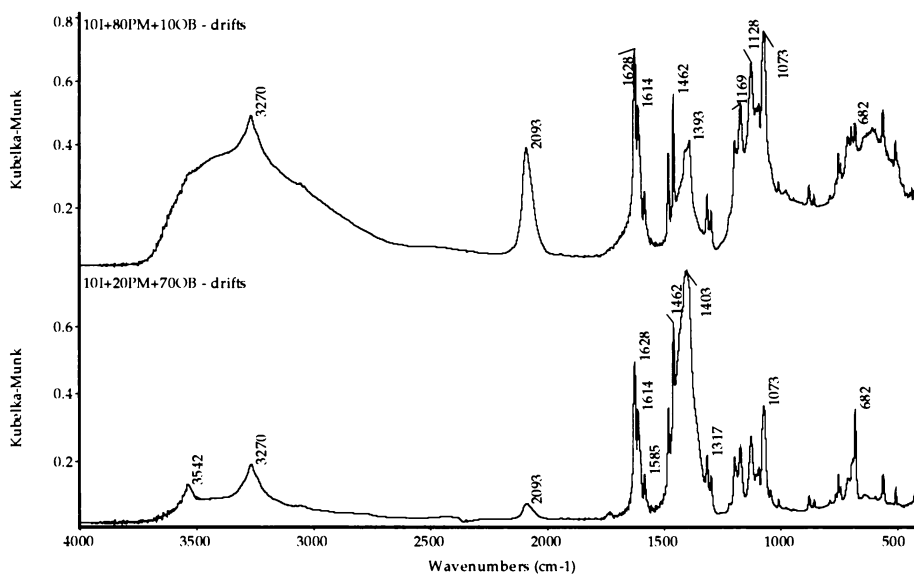
Při shodném zastoupení obou pigmentů (viz obr. 15) je *indigo* opět bez problému identifikovatelné v celé koncentrační řadě. *Pruskou modř* nelze identifikovat při nejnižší koncentraci (5%), od 15% je již opět patrný pás při 2148 cm^{-1} , který postupně nabývá na intenzitě.



Obrázek 15 – Ramanovo spektrum práškového vzorku směsi indigo(I), pruská modř(PM) a olovnatá běloba(OB) při shodném zastoupení obou pigmentů /výkon laseru 0,5W, 512 skenů, ředění KBr 1:10/

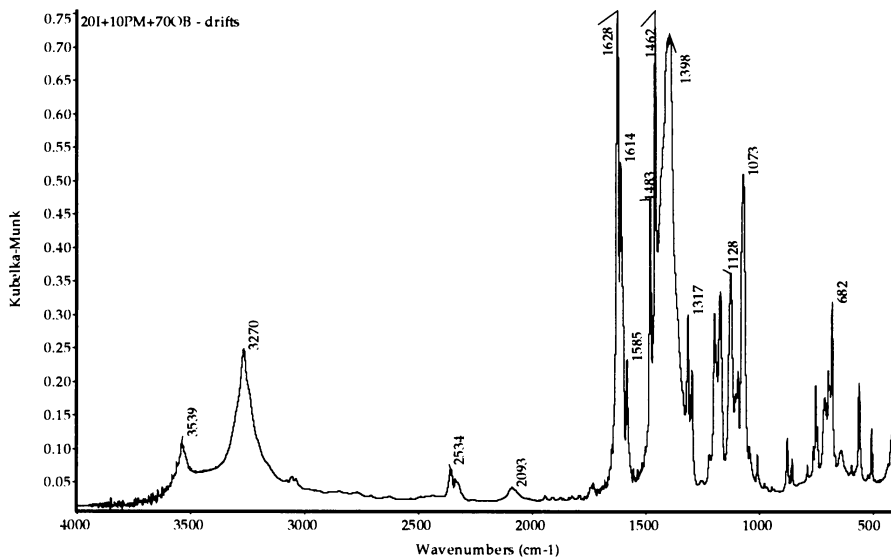
Analýza infračervenou spektroskopií – DRIFTS

Ve škále vzorků se vzrůstajícím zastoupením *pruské modři* (viz obr. 16) je při všech koncentracích patrný signifikantní pás tohoto pigmentu při 2093 cm^{-1} , který postupně nabývá na intenzitě. *Indigo* i při své nízké koncentraci vykazuje výrazný pás při 3270 cm^{-1} a shluk charakteristických intenzivních pásů s maximy v oblasti $1650\text{--}1460\text{ cm}^{-1}$. Ve spektru se také začíná projevovat přítomnost třetí složky, a to *olovnaté běloby*, která vykazuje charakteristický pás v oblasti kolem 3540 cm^{-1} , maximum kolem 1400 a při 682 cm^{-1} .



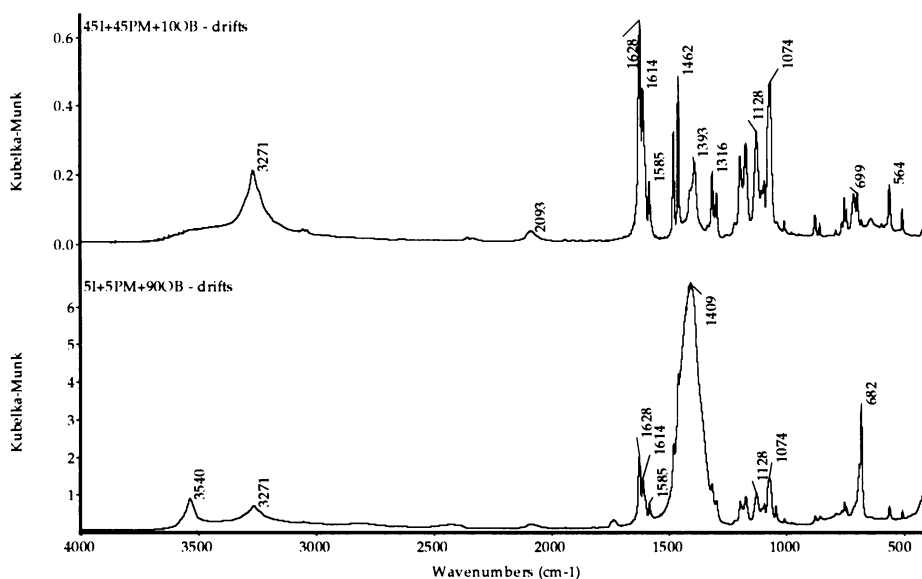
Obrázek 16 – DRIFTS spektra práškových vzorků směsí indigo(I), pruská modř(PM) a olovnatá běloba(OB) se vzrůstající koncentrací pruské modři /ředěno KBr 1:5, 128 skenů/

Ve vzorcích se zvyšující se koncentrací *indiga* (viz obr. 17) je možné tento pigment identifikovat v celé škále koncentrací díky výše zmíněným výrazným pásům, *pruskou modř* i přes nízké zastoupení (10%) můžeme průkazně identifikovat na základě pásu při 2093 cm^{-1} .



Obrázek 17 – DRIFTS spektrum práškového vzorku směsi indigo(I), pruská modř(PM) a olovnatá běloba(OB) při rostoucí koncentraci indiga / ředěno KBr 1:5, 128 skenů/

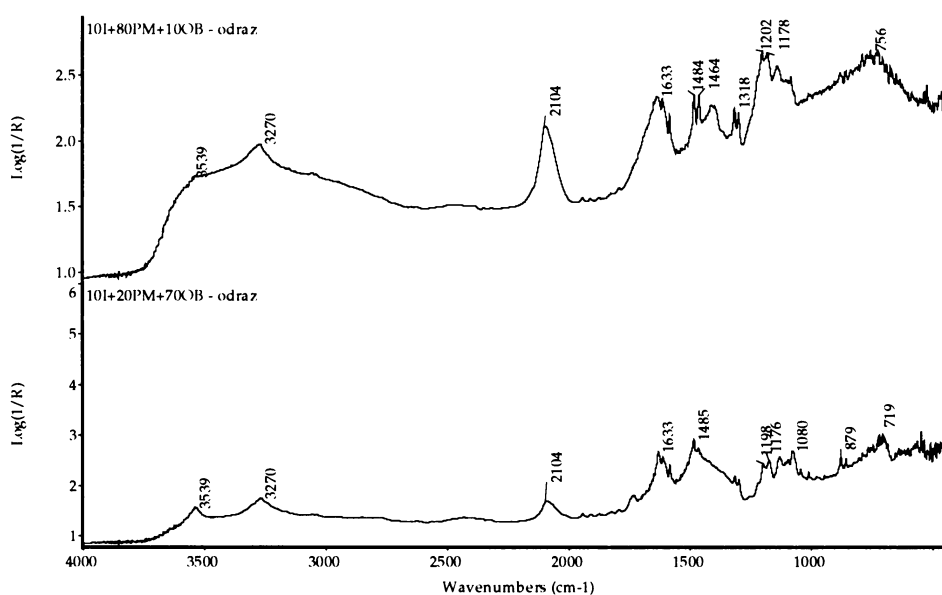
Při shodném zastoupení obou pigmentů (viz obr. 18) je lze všechny složky směsi bez problémů identifikovat v celé škále koncentrací.



Obrázek 18 – DRIFTS spektra práškových vzorků směsi indigo(I), pruská modř(PM) a olovnatá běloba(OB) při shodném zastoupení obou pigmentů / ředěno KBr 1:5, 128 skenů/

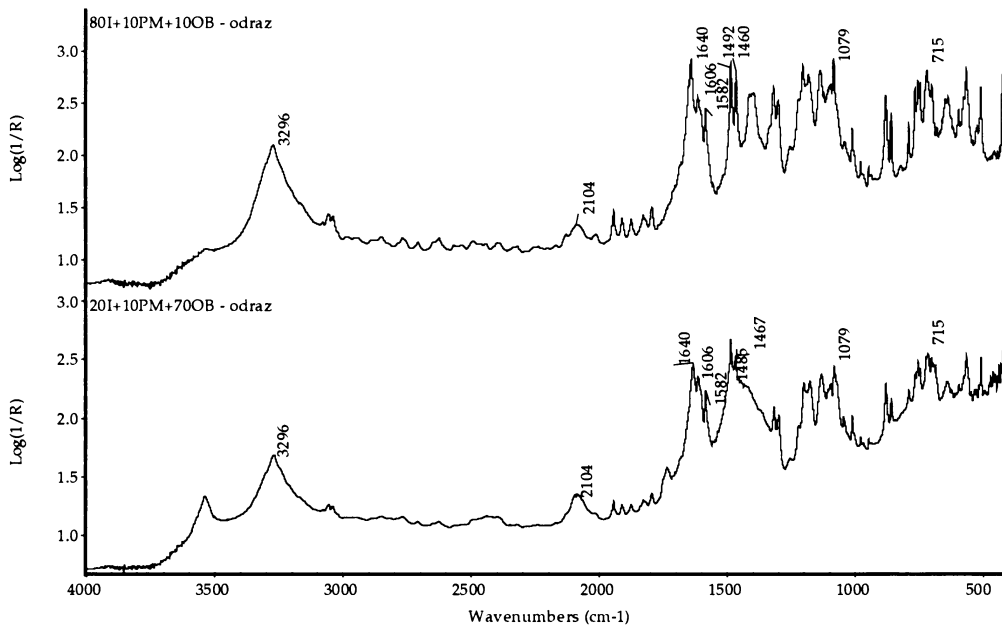
Analýza infračervenou spektroskopií – odraz

Ve škále vzorků se zvyšující se koncentrací *pruské modři* (viz obr. 19) je patrný spektrální projev tohoto pigmentu již od nejnižší koncentrace, a to díky signifikantnímu pásu při 2104 cm^{-1} , který je projevem skupiny $\text{C}\equiv\text{N}$ a který postupně nabývá na intenzitě. *Indigo* je i přes své nízké procentuální zastoupení velmi dobře patrné díky pásu při 3296 cm^{-1} , který je projevem valenčních vibrací N-H skupin, a také díky shluku intenzivních pásů s několika maximy v oblasti $1650 - 1460\text{ cm}^{-1}$. Ve spektru je patrný také projev olovnaté běloby, a to díky pásům při $3540, 1080$ a 719 cm^{-1} .



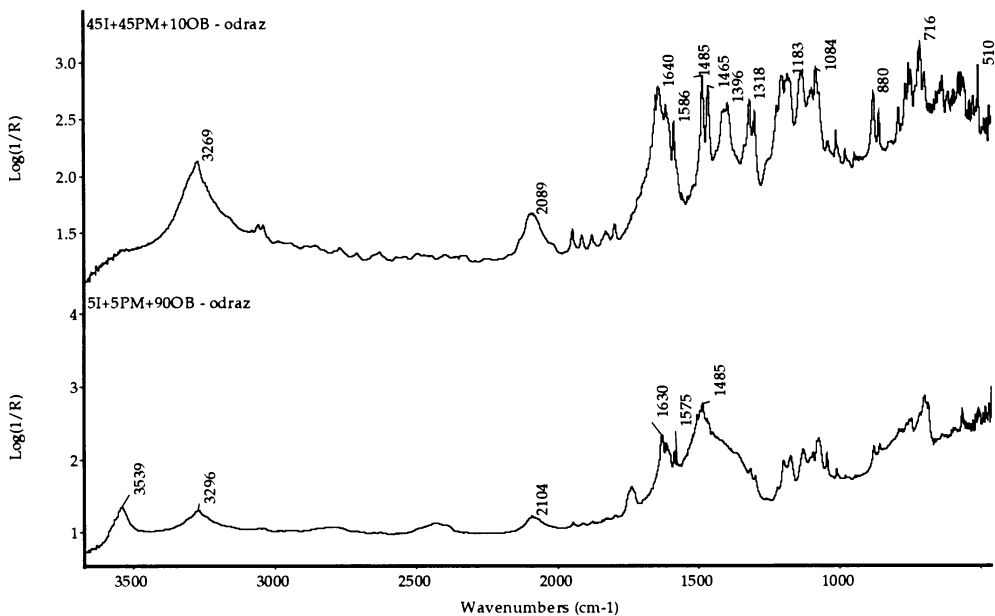
Obrázek 19 – IČ odrazová spektra práškových vzorků směsi indigo(I), pruská modř(PM) a olovnatá běloba(OB) se vzrůstající koncentrací pruské modři /128 skenů/

Ve vzorcích se zvyšujícím se zastoupením *indiga* (viz obr. 20) je tento pigment velmi dobře identifikovatelný již od nejnižšího procentuálního zastoupení díky pásu při 3296 cm^{-1} a také díky shluku intenzivních pásů s několika maximy v oblasti $1650 - 1460\text{ cm}^{-1}$. *Pruskou modř* je také možno velmi dobře identifikovat v celé řadě vzorků díky signifikantnímu pásu při 2104 cm^{-1} . Ve spektru vidíme i vibrační projevy přítomné *běloby*.



Obrázek 20 – IČ odrazová spektra práškových vzorků směsi indigo(I), pruská modř(PM) a olovnatá běloba(OB) se vzrůstajícím zastoupením indiga /128 skenů/

Při shodném zastoupení obou pigmentů (viz obr. 21) jsou všechny látky dobře identifikovatelné již při nejnižších koncentracích díky výše zmíněným významným pásům.



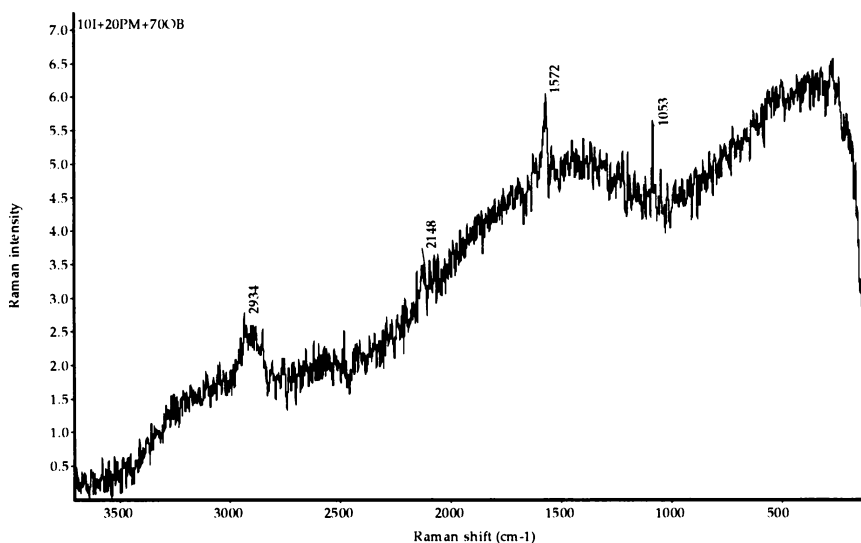
Obrázek 21 – IČ odrazová spektra práškových vzorků směsi indigo(I), pruská modř(PM) a olovnatá běloba(OB) se shodným zastoupením pigmentů /128 skenů/

4.2.2.1.2. Nátěrové vrstvy

Olejové nátěry

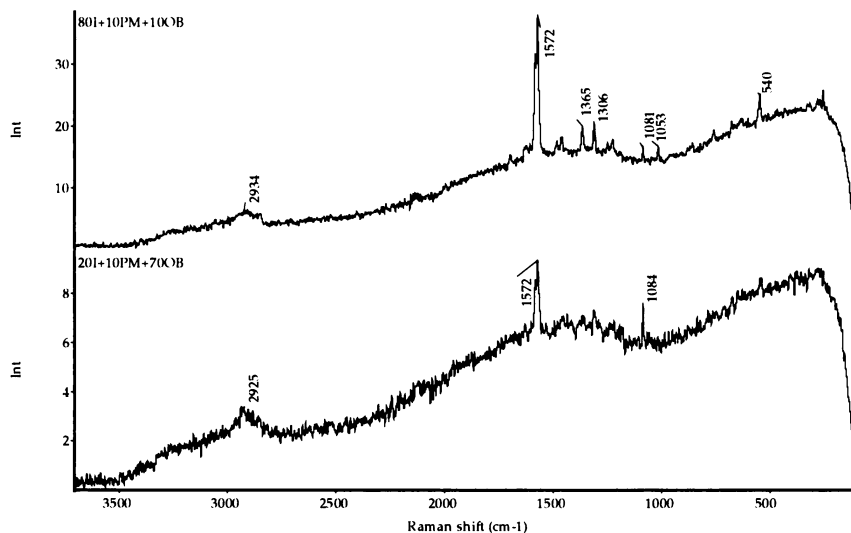
Analýza olejů Ramanovou spektroskopií

Ve škále vzorků se zvyšující se koncentrací *pruské modři* (viz obr. 22) se podařilo naměřit pouze jeden vzorek, a to s nejnižší koncentrací tohoto pigmentu (20%). V této koncentraci je pigment patrný díky nevýraznému pásu při 2148 cm^{-1} (projev $\text{C}\equiv\text{N}$ skupiny), který se poněkud ztrácí ve spektrálním šumu, je ho ale možné identifikovat. Ve spektru je dále patrný signifikantní pás *indiga* při 1572 cm^{-1} (vibrace vazby $\text{C}=\text{C}$), který však není zdaleka tak intenzivní jako v nepojených směsích. Dále můžeme pozorovat výrazný pás s maximem při 1053 cm^{-1} , který je projevem CO_3^{2-} skupiny *olovnaté běloby* a také výrazný projev *olejového pojiva* kolem 2934 cm^{-1} , který odpovídá vibracím C-H skupin. Přestože se spektrum měřilo při 1024 skenech, je silně zašuměné, což ale neznemožnilo identifikaci signifikantních pásů jednotlivých složek. Další ze škály nátěrů se ale bez odběru vzorku naměřit nepodařilo, ve spektru byl patrný pouze intenzivní projev fluorescence.



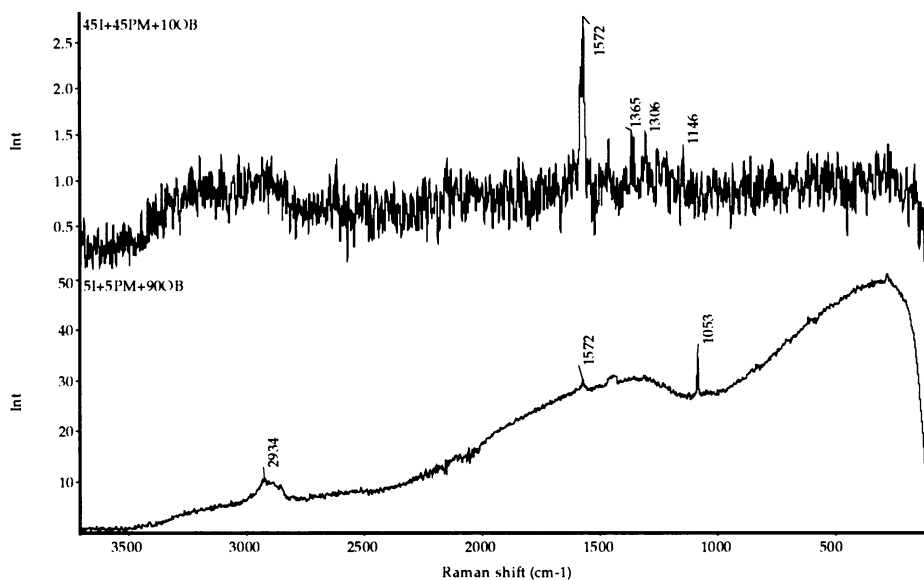
Obrázek 22 – Ramanovo spektrum olejového nátěru směsi indigo(I), pruská modř(PM) a olovnatá běloba(OB) při vyšší koncentraci pruské modři /výkon laseru < 0,1 W, 1024 skenů/

Ve škále vzorků se zvyšující se koncentrací *indiga* (viz obr. 23) je tento pigment velmi snadno identifikovatelný již od nejnižší koncentrace díky intenzivnímu pásu při 1572 cm^{-1} , který se vzrůstající koncentrací pigmentu nabývá na intenzitě. *Pruská modř* se projevuje pouze velmi nevýrazným strukturovaným pásem při 2148 cm^{-1} . Vedle toho je stejně jako v předešlé škále nátěrů patrný projev *olovnaté běloby* a *olejového pojiva*.



Obrázek 23 – Ramanova spektra olejových nátěrových vrstev vzorků směsi indigo(I), pruská modř(PM) a olovnatá běloba(OB) se zvyšujícím se zastoupením indiga /výkon laseru < 0,1 W, 512 skenů/

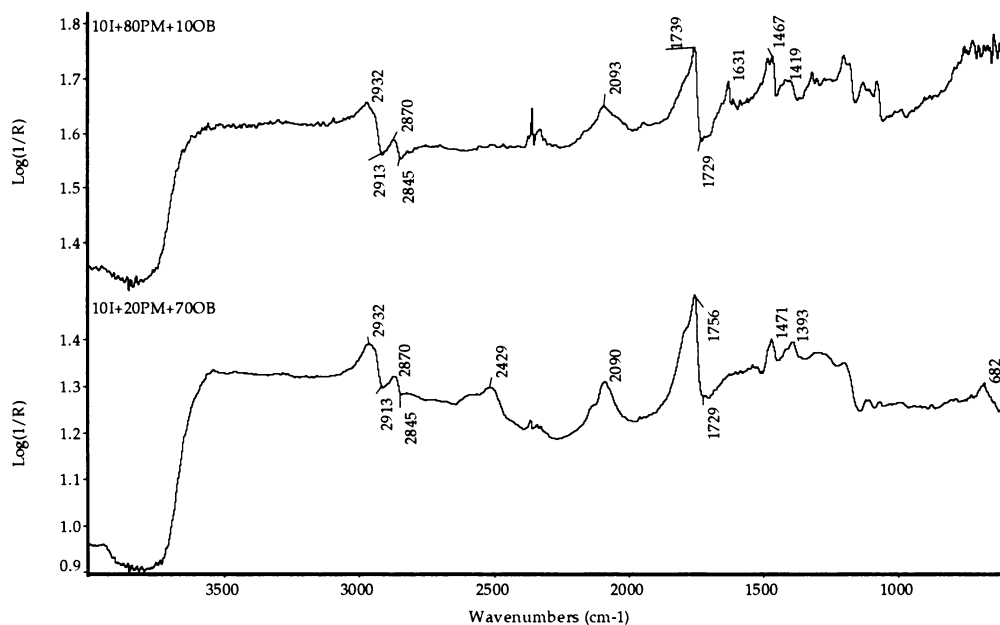
Ve vzorcích se stejným procentuálním zastoupením obou pigmentů (viz obr. 24) je při jejich nejnižší koncentraci (5+5%) patrný pouze málo intenzivní pás *indiga* při 1572 cm⁻¹, dále pak opět spektrální projevy *olovnaté běloby* (1053 cm⁻¹) a *olejového pojiva* (2934 cm⁻¹). Při nejvyšší koncentraci obou pigmentů (45+45%) je možné pozorovat intenzivní projev indiga a méně výrazný projev olejového pojidla, jinak je spektrum silně zašuměné a ostatní složky nátěru nelze tudíž identifikovat. *Pruskou modř* nelze identifikovat ani v nejvyšší koncentraci.



Obrázek 24 – Ramanova spektra olejových nátěrových vrstev vzorků směsi indigo(I), pruská modř(PM) a olovnatá běloba(OB) se stejným zastoupením obou pigmentů /výkon laseru < 0,1 W, 512 skenů/

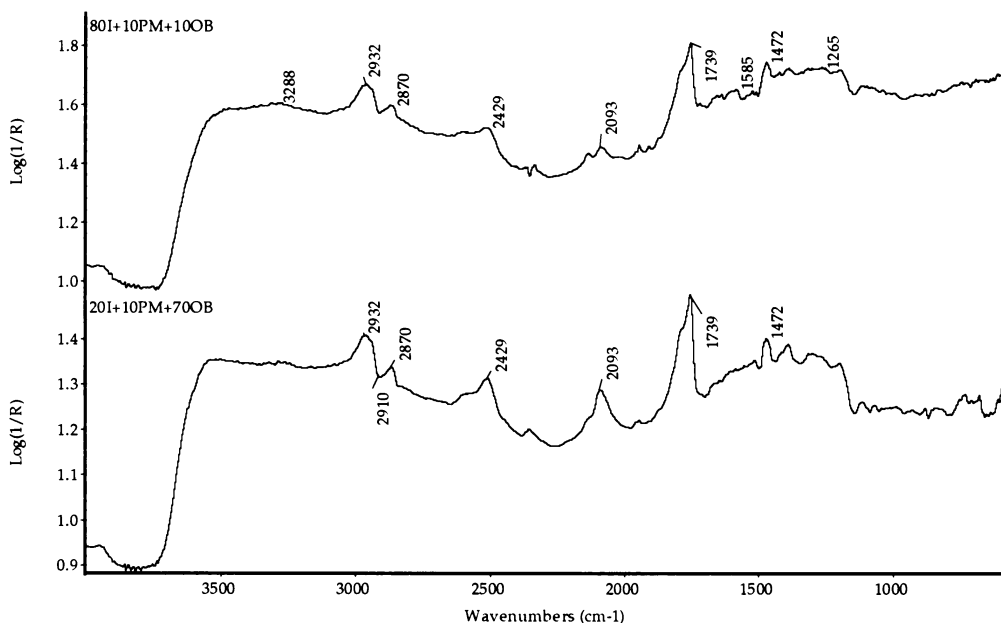
Analýza olejů infračervenou mikrospektroskopií

V řadě nátěrů se zvyšující se koncentrací *pruské modři* (viz obr. 25) je tento pigment velmi dobře identifikovatelný díky signifikantnímu pásu při 2093 cm^{-1} , který je již od nejnižší koncentrace pigmentu velmi intenzivní. Naopak *indigo* je identifikovatelné podstatně hůře, neboť jeho charakteristický pás, který se vyskytuje v oblasti kolem 3296 cm^{-1} není možné identifikovat, ve spektru je patrný pouze shluk pásů v oblasti $1600 - 1400\text{ cm}^{-1}$, který náleží indigo. Ve spektru je dále viditelný intenzivní projev *olejového pojidla*, a to dvojice pásů s maximy při 2932 a 2870 cm^{-1} a intenzivní pík při 1739 cm^{-1} . Přítomnost *olovnaté běloby* je patrná pouze díky nevýraznému pásu při 2429 cm^{-1} .



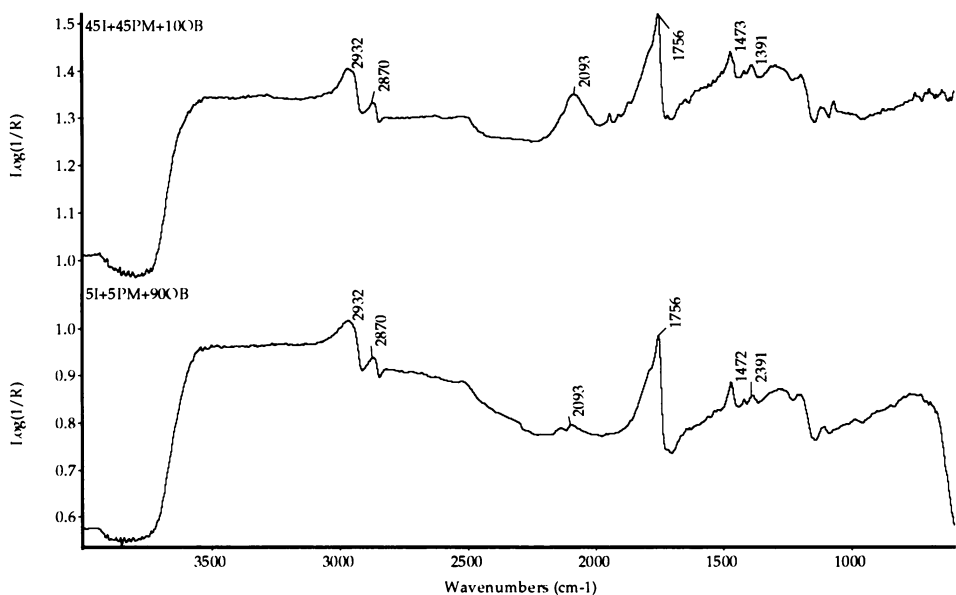
Obrázek 25 – IČ spektra olejových nátěrových vrstev vzorků směsi indigo(I), pruská modř(PM) a olovnatá běloba(OB) s rostoucím zastoupením pruské modři /256 skenů/

V řadě nátěrů, ve kterých se zvyšuje koncentrace *indiga* (viz obr. 26) dokazuje jeho přítomnost ve vzorku opět pouze shluk pásů v oblasti $1600 - 1400\text{ cm}^{-1}$. Naopak *pruská modř* je i přes svou nízkou koncentraci velmi dobře patrná díky signifikantnímu pásu při 2093 cm^{-1} , který nabývá na intenzitě s klesající koncentrací indiga. Ve spektru je dále možné pozorovat intenzivní projev *olejového pojidla* (maxima při 2932 a 2870 cm^{-1} a pás při 1739 cm^{-1}) a dále projev *olovnaté běloby* při 2429 cm^{-1} .



Obrázek 26 – IČ spektra olejových nátěrových vrstev vzorků směsi indigo(I), pruská modř(PM) a olovnatá běloba(OB) s rostoucím zastoupením indiga /256 skenů/

V nátěrech se shodným zastoupením obou pigmentů (viz obr. 27) je při jejich nejnižší koncentraci (5+5%) patrný pouze nepříliš intenzivní pás při 2093 cm^{-1} , který přísluší *pruské modři* a shluk málo vykresleného shluku pásů v oblasti $1600 - 1400\text{ cm}^{-1}$, které jsou projevem přítomnosti *indiga*. Velmi dobře jsou viditelné projevy *olejového pojidla* a *olovnaté běloby*. Při vyšším zastoupení pigmentů nabývá na intenzitě charakteristický pás pruské modři, shluk pásů indiga však zůstává stejně intenzivní.

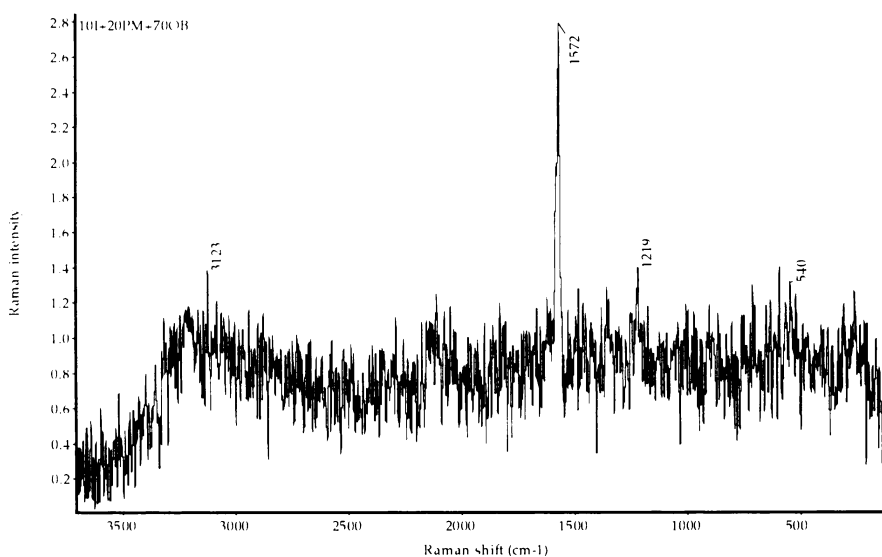


Obrázek 27– IČ spektra olejových nátěrových vrstev vzorků směsi indigo(I), pruská modř(PM) a olovnatá běloba(OB) se stejným zastoupením obou pigmentů /256 skenů/

Nátěry žlutkové tempery

Analýza temper Ramanovou spektroskopií

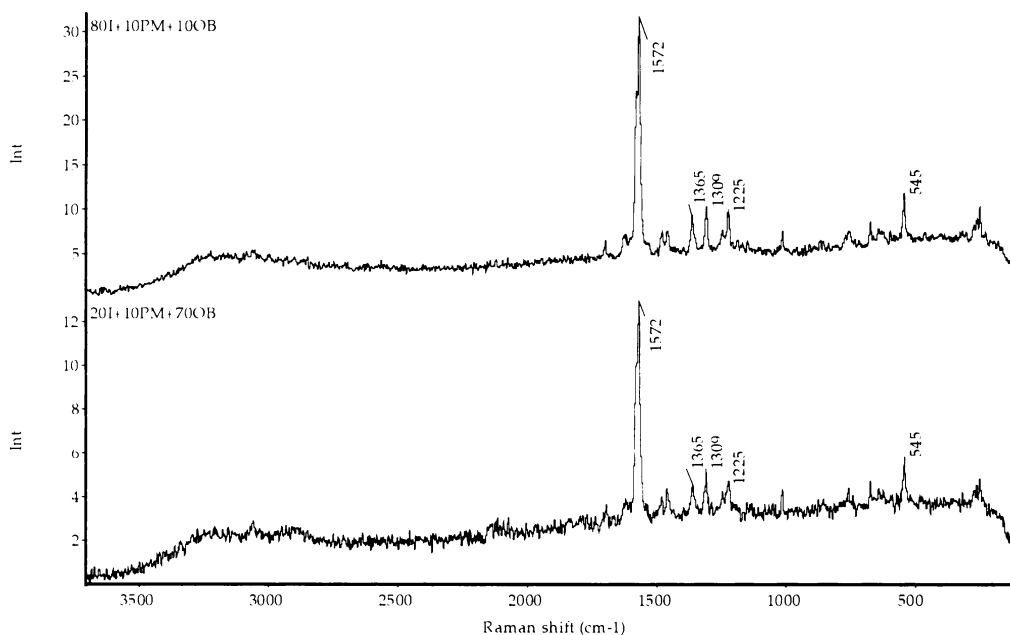
Ve škále nátěrů tempery se zvyšující se koncentrací *pruské modři* (viz obr. 28) se podařilo naměřit pouze vzorek s nejnižším zastoupením tohoto pigmentu. V tomto spektru se objevuje náznak strukturovaného pásu při 2148 cm^{-1} , který odpovídá vibračním projevům $\text{C}\equiv\text{N}$ skupiny pruské modři. *Indigo* je i přes nízké zastoupení (10%) velmi dobře identifikovatelné díky výraznému projevu $\text{C}=\text{C}$ vibrací při 1572 cm^{-1} . Ve spektru se také projevuje přítomnost *žlutkového pojiva*, a to pásem s maximem při 3123 cm^{-1} , který je projevem $=\text{C}-\text{H}$ skupin. Spektrum je silně zašuměné, přestože měření probíhalo při více než 1000 skenech. I přesto, že měření probíhalo při minimálním výkonu nefokusovaného laseru, je ve spektru patrný počínající vliv termální emise. Ta se projevuje nárůstem maxima širokého pásu v oblasti kolem 3200 cm^{-1} . U více koncentrovaných vzorků pak tato emise zcela zastiňuje spektrální projevy všech složek.



Obrázek 28– Ramanovo spektrum nátěrové vrstvy žlutkové tempery směsi indigo(I), pruská modř(PM) a olovnatá běloba(OB) s vyšší koncentrací pruské modři /výkon laseru < 0,1 W, 1024 skenů/

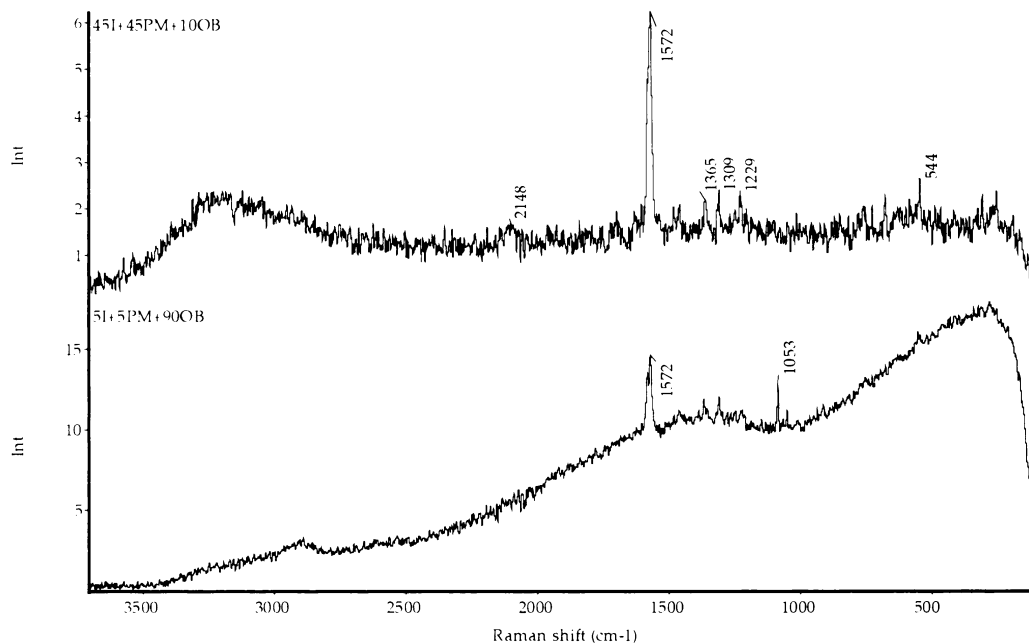
V řadě temper, ve kterých narůstá koncentrace *indiga* (viz obr. 29) se v celé škále vzorků podařilo získat velmi kvalitní spektra. V celém svém koncentračním rozpětí (20-80%) je tento pigment průkazně identifikovatelný díky výraznému pásu při 1572 cm^{-1} . Ve spektru

s nejnižší koncentrací indiga je v oblasti 2150 cm^{-1} patrný náznak strukturovaného pásu, který odpovídá nevýraznému projevu *pruské modři*. Opět se projevuje i žloutkové pojivo.



Obrázek 29– Ramanova spektra nátěrových vrstev žloutkové tempery směsi indigo(I), pruská modř(PM) a olovnatá běloba(OB) s rostoucí koncentrací indiga /výkon laseru < 0,1 W, 512 skenů/

V nátěrových vrstvách se stejným procentuálním zastoupením obou pigmentů (viz obr. 30) je již při jejich nejnižším zastoupení spektrum mírně deformováno vlivem fluorescence. To však neznemožňuje identifikaci *indiga*, které je reprezentováno signifikantním pásem při 1572 cm^{-1} . *Pruská modř* není v nejnižší koncentraci (5%) vůbec patrná. S ohledem na nízké koncentrace obou pigmentů v tomto nátěru se také poprvé objevuje spektrální projev *olovnaté běloby*, a to pásem s maximem při 1053 cm^{-1} . V nátěru s nejvyšším zastoupením obou pigmentů je i přes mírné zašumění stále dobře identifikovatelné indigo, díky nevýraznému pásu při 2148 cm^{-1} také pruská modř. Olovnatá běloba již viditelná není.

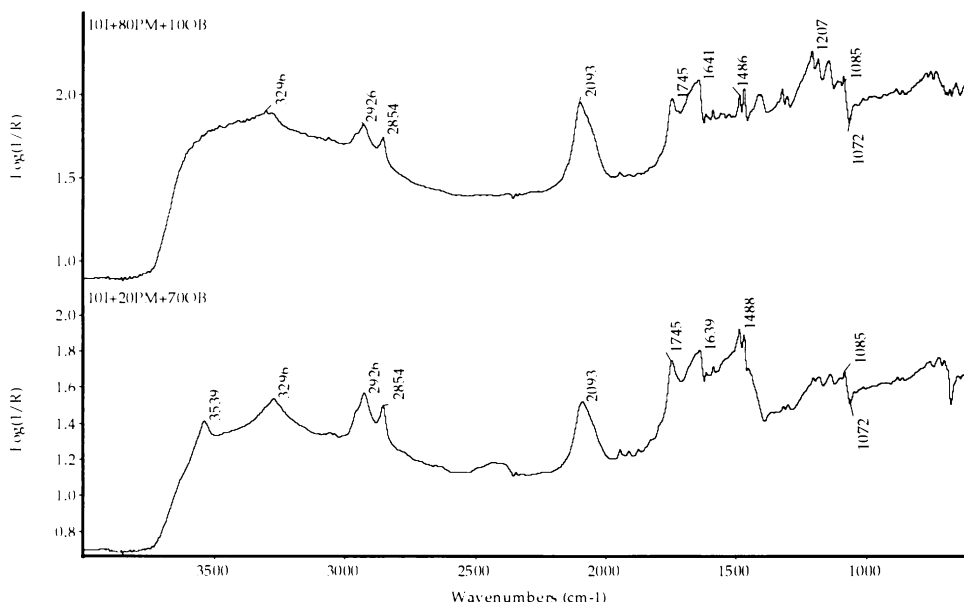


Obrázek 30 – Ramanova spektra nátěrových vrstev žlutkové tempery směsi indigo(I), pruská modř(PM) a olovnatá běloba(OB) se stejným zastoupením obou pigmentů /výkon laseru < 0,1 W, 512 skenů/

Analýza temper infračervenou mikrospektroskopií

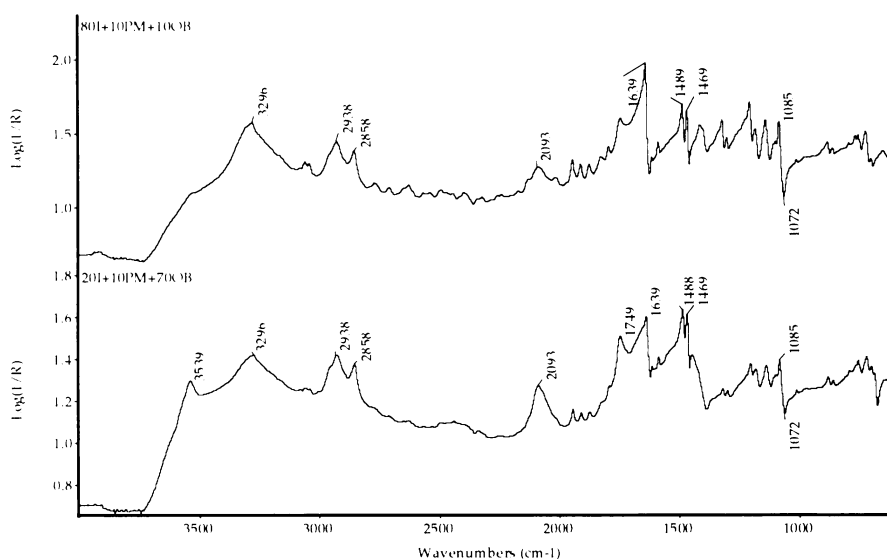
V řadě vzorků se zvyšující se koncentrací *pruské modři* (viz obr. 31) je tento pigment možné identifikovat v celé škále koncentrací velmi snadno díky výraznému signifikantnímu pásu při 2093 cm^{-1} . S rostoucí koncentrací pigmentu nabývá na intenzitě také široký pás v oblasti kolem 3400 cm^{-1} bez výrazného maxima. *Indigo* je i přes nízkou koncentraci možné identifikovat díky pásu s maximem při 3296 cm^{-1} , se vzrůstající koncentrací *pruské modři* je však tato oblast deformována táhlým širokým pásem, pík indiga je ale stále viditelný. Pro identifikaci indiga je také průkazný shluk pásů v oblasti $1600 - 1400\text{ cm}^{-1}$.

V tomto spektru se na rozdíl od předešlých spekter měřených Ramanovou spektroskopií začíná výrazně projevovat vliv příměsí a matrice. Spektrální projevy *olovnaté běloby* jsou reprezentovány výrazným pásem při 3539 cm^{-1} a negativně orientovaným pásem s minimem při 1072 cm^{-1} , které jsou projevem skupiny CO_3^{2-} . Oba zmíněné pásy jsou viditelné pouze při vyšší koncentraci běloby a nižší koncentraci pigmentů. *Vaječný žloutek* obsažený v temperě je prokazatelný dvojicí pásů CH_2 skupin s maximy při 2926 a 2854 cm^{-1} .



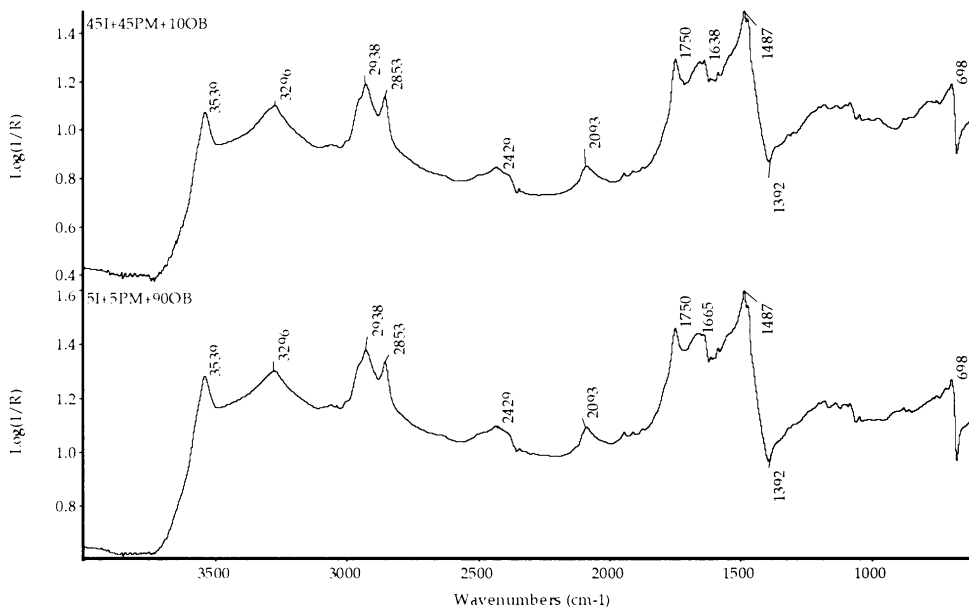
Obrázek 31 –IČ spektra nátěrových vrstev žlutkové tempery směsi indigo(I), pruská modř(PM) a olovnatá běloba(OB) se vzrůstajícím zastoupením pruské modři /256 skenů/

V řadě temper s rostoucí koncentrací *indiga* (viz obr. 32) je tento pigment možné identifikovat velmi dobře v celé škále jeho koncentrací díky intenzivnímu pásu při 3296 cm^{-1} a shluku pásů v oblasti $1600 - 1400\text{ cm}^{-1}$. *Pruská modř* je rovněž dobře patrná, a to díky signifikantnímu pásu při 2093 cm^{-1} . Ten je nejvýraznější při nejnižší koncentraci indiga, i při vyšších koncentracích druhého pigmentu je ale stále patrný. Přítomnost *žlutkového pojiva* je možné dokladovat dvojicí pásů s maximy při 2938 a 2858 cm^{-1} . *Olovnatá běloba* je reprezentována maximem při 3539 a minimem při 1072 cm^{-1} . Ty jsou opět intenzivnější při nižší koncentraci pigmentů.



Obrázek 32 –IČ spektra nátěrových vrstev žlutkové tempery směsi indigo(I), pruská modř(PM) a olovnatá běloba(OB) se vzrůstajícím zastoupením indiga /256 skenů/

V řadě temper se stejným zastoupením obou pigmentů (viz obr. 33) jsou oba pigmenty velmi dobře identifikovatelné, *indigo* díky pásu s maximem při 3296 cm^{-1} , který je velmi intenzivní v celém rozsahu koncentrací; *pruská modř* díky pásu při 2093 cm^{-1} , který je rovněž snadno identifikovatelný v celém rozsahu. Signifikantní pásy *olovnaté běloby* (3539 , 2429 cm^{-1}) jsou velmi dobře znatelné v celém rozsahu koncentrací, oproti předešlým vzorkům, kde byly patrné pouze při nízkých koncentracích pigmentů. Rovněž spektrální projev *žloutkového pojiva* s maximy při 2938 a 2853 cm^{-1} je viditelný ve všech nátěrech.



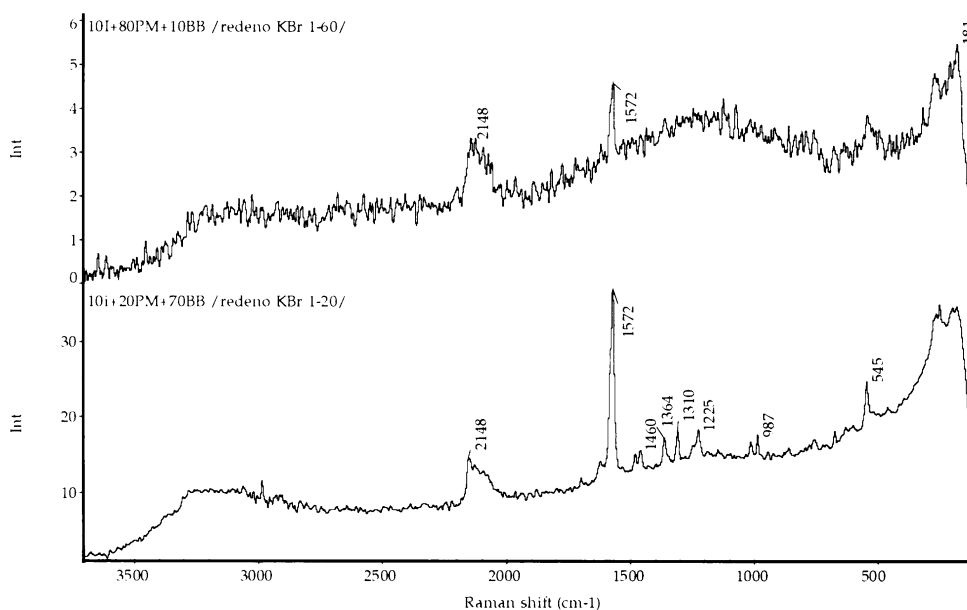
Obrázek 33 –IČ spektra nátěrových vrstev žloutkové tempery směsi indigo(I), pruská modř(PM) a olovnatá běloba(OB) se stejným zastoupením obou pigmentů /256 skenů/

4.2.2.2. Systémy směsi - Indigo + Pruská modř + Barytová běloba

4.2.2.2.1. Práškové vzorky

Analýza Ramanovou spektroskopií

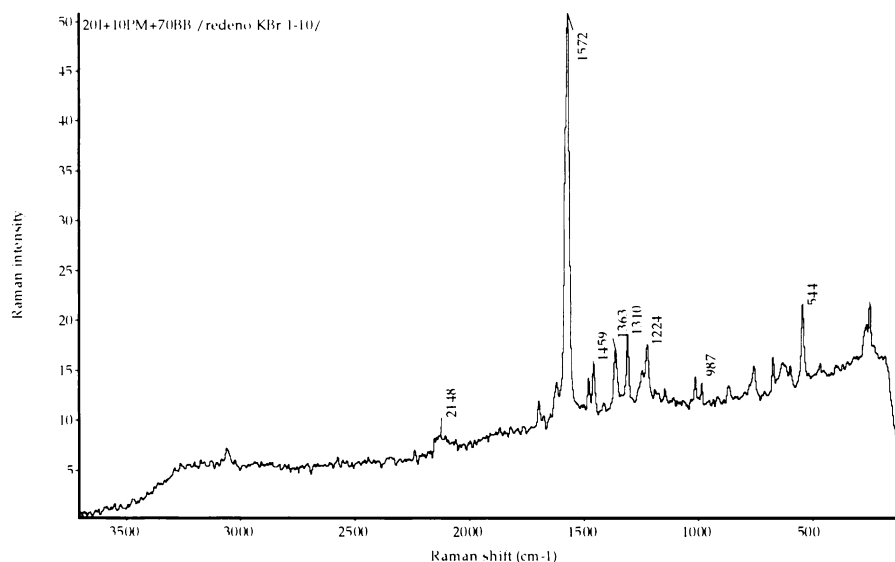
V řadě vzorků se zvyšující se koncentrací *pruské modři* (viz obr. 34) je tento pigment dobře identifikovatelný od nejnižší koncentrace díky výraznému signifikantnímu pásu při 2148 cm^{-1} , který charakterizuje valenční vibrace $C\equiv N$ skupiny. Se zvyšující se koncentrací pigmentu je tento spektrální projev intenzivnější. *Indigo* je i přes svou nízkou koncentraci (10%) v celé škále vzorků velmi dobře patrné díky výraznému pásu při 1572 cm^{-1} , který odpovídá $C=C$ vazbě, tento pás s rostoucím zastoupením pruské modři ztrácí na intenzitě. Při nejnižší koncentraci pigmentů můžeme také identifikovat přítomnost *barytové běloby*, a to na základě projevu SO_4^{2-} skupiny při 987 cm^{-1} .



Obrázek 34 - Ramanova spektra práškových vzorků směsi indigo(I), pruská modř(PM) a barytová běloba(BB) při rostoucí koncentraci pruské modři /výkon laseru 0,4 W, 512 skenů, ředěno KBr 1:10/

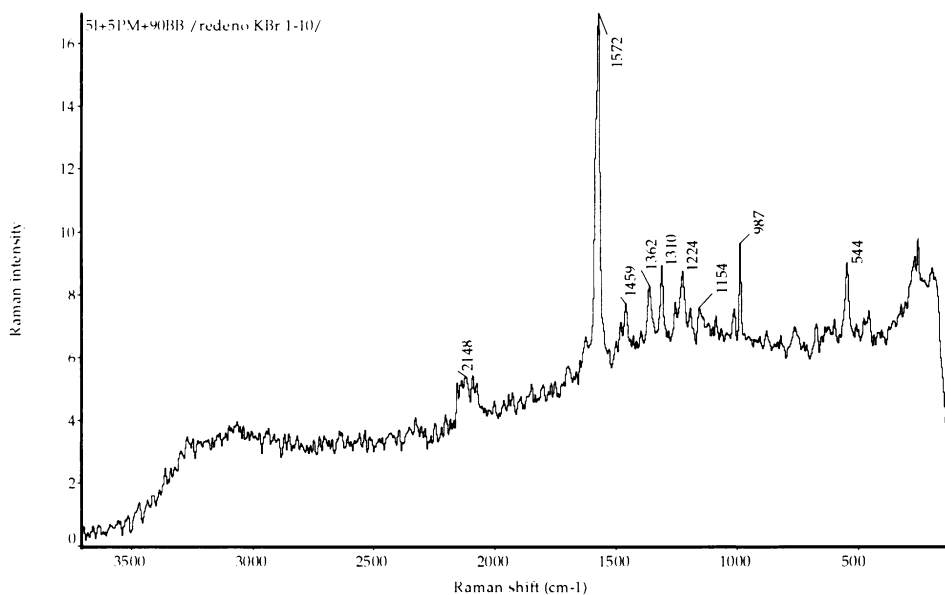
Ve škále vzorků, ve kterých narůstá koncentrace *indiga* (viz obr. 35), je možné tento pigment ve všech koncentracích bez problému identifikovat díky intenzivnímu charakteristickému pásu při 1572 cm^{-1} . U *pruské modři* je již identifikace komplikovanější, při koncentraci indiga do 40% je patrný náznak strukturovaného pásu při 2148 cm^{-1} , nelze ho

však použit pro průkaznou identifikaci, při koncentraci indiga vyšší než 40% již není patrný žádný náznak přítomnosti pruské modři. Opět můžeme také identifikovat přítomnost *barytové běloby*, a to na základě pásu při 987 cm^{-1} .



Obrázek 35 - Ramanovo spektrum práškového vzorku směsi indigo(I), pruská modř(PM) a barytová běloba(BB) při vyšší koncentraci indiga /výkon laseru 0,5 W, 512 skenů, ředěno KBr 1:10/

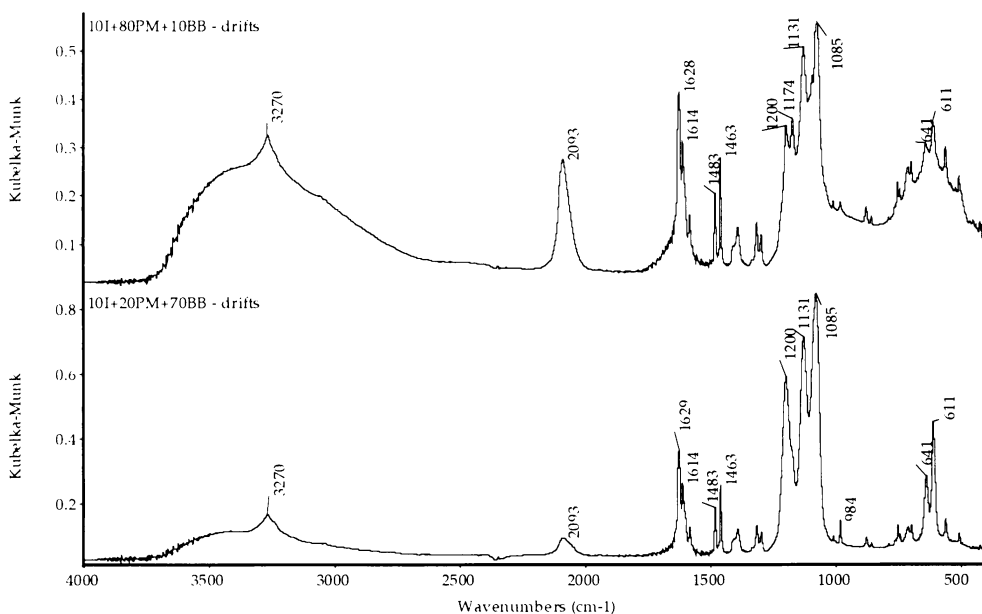
Při stejném zastoupení obou pigmentů (viz obr. 36) se pro *indigo* nic nemění, stále je velmi snadné ho identifikovat i při nejnižší koncentraci. *Pruská modř* se projevuje nepříliš intenzivním pásem při 2148 cm^{-1} , který umožňuje identifikaci pigmentu v celé škále koncentrací. Spektrálně se projevuje také třetí složka, a to *barytová běloba*, která ve vzorku s nejnižším zastoupením pigmentů (5+5%) vykazuje ostrý pás s maximem při 987 cm^{-1} , který je projevem skupiny SO_4^{2-} .



Obrázek 36 - Ramanovo spektrum práškového vzorku směsi indigo(I), pruská modř(PM) a barytová běloba(BB) při stejném zastoupení obou pigmentů /výkon laseru 0,4 W, 512 skenů, ředěno KBr 1:10/

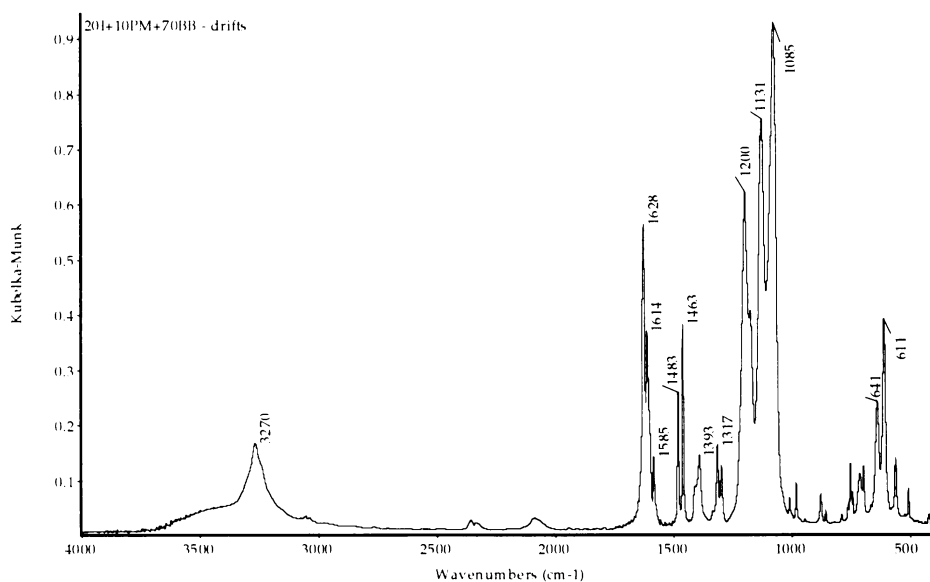
Analýza infračervenou spektroskopií – DRIFTS

Ve vzorcích se zvyšující se koncentrací *pruské modři* (viz obr. 37) je tento pigment možné bez problému identifikovat v celé řadě vzorků díky výraznému pásu při 2093 cm^{-1} . V případě *indiga* nám k identifikaci, rovněž v celé řadě vzorků, poslouží intenzivní pás při 3270 cm^{-1} a dále shluk pásů s několika maximy v oblasti 1640 – 1450 cm^{-1} . Ve všech vzorcích můžeme identifikovat také *barytovou bělobu*, a to díky pásu s třemi výraznými maximy při 1200, 1131 a 1085 cm^{-1} a dále na základě pásu se dvěma maximy při 641 a 611 cm^{-1} , které jsou projevem přítomnosti SO_4^{2-} skupiny.



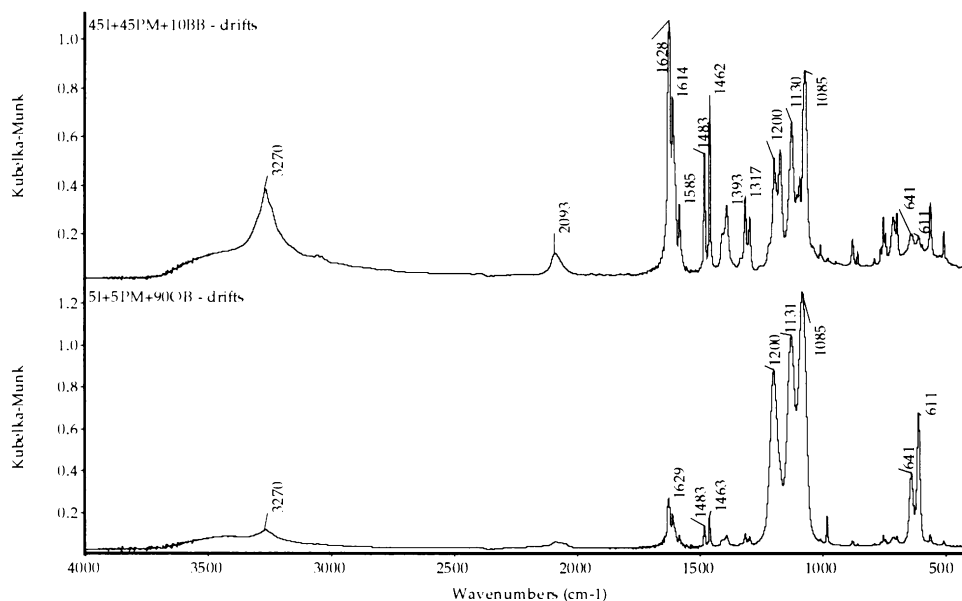
Obrázek 37 - IČ DRIFTS spektra práškových vzorků směsi indigo(I), pruská modř(PM) a barytová běloba(BB) při rostoucím zastoupení pruské modři / ředěno KBr 1:5, 128 skenů/

Ve škále práškových vzorků, ve kterých narůstá zastoupení *indiga* (viz obr. 38), je možné tento pigment identifikovat opět díky výraznému pásu při 3270 cm⁻¹ a shluku pásů v oblasti 1640 – 1450 cm⁻¹. *Pruská modř* se při tak nízké koncentraci (10%) neprojevuje. Naopak *barytová běloba* má velmi intenzivní spektrální projevy – pás se třemi maximy při 1200, 1131 a 1085 cm⁻¹ a pás se dvěma maximy při 641 a 611 cm⁻¹.



Obrázek 38 - IČ DRIFTS spektrum práškového vzorku směsi indigo(I), pruská modř(PM) a barytová běloba(BB) s vyšším zastoupením indiga /ředěno KBr 1:5, 128 skenů/

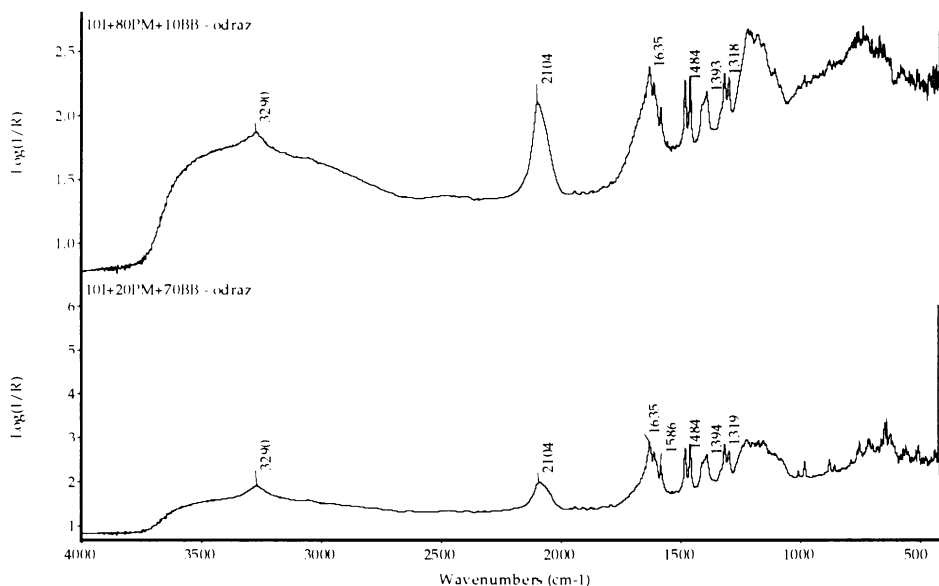
Ve vzorcích se shodným zastoupením obou pigmentů (viz obr. 39) je možné bez problému identifikovat v celé škále koncentrací *indigo* díky charakteristickému pásu při 3270 cm^{-1} a shluku pásů v oblasti 1640 – 1450 cm^{-1} , který je pouze při nejnižší koncentraci méně vykreslený. Spektrální projevy *pruské modři* jsou patrné až od druhého vzorku se zastoupením pigmentu 15%, a to pásem při 2093 cm^{-1} . *Barytová běloba* je opět v celém rozsahu snadno identifikovatelná díky pásmům se třemi, resp. dvěma maximy v oblasti 1200 – 1085, resp. 641 – 611 cm^{-1} .



Obrázek 39 - IČ DRIFTS spektra práškových vzorků směsi indigo(I), pruská modř(PM) a barytová běloba(BB) při stejném zastoupení obou pigmentů /řaděno KBr 1:5, 128 skenů/

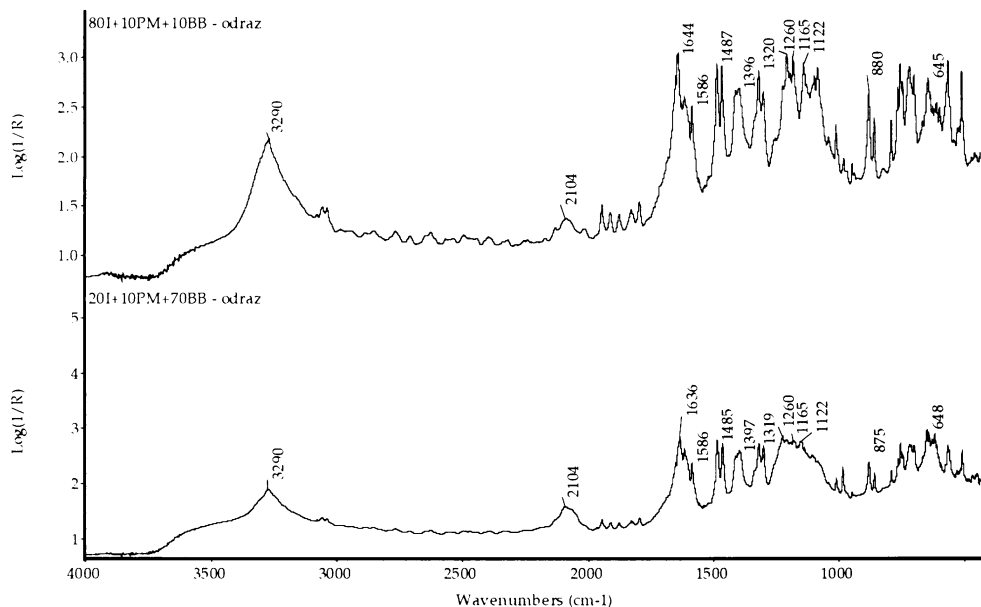
Analýza infračervenou spektroskopií – odraz

Ve vzorcích se zvyšující se koncentrací *pruské modři* (viz obr. 40) je již od nejnižší koncentrace tohoto pigmentu patrný intenzivní charakteristický pás při 2104 cm^{-1} , který je projevem $\text{C}\equiv\text{N}$ skupiny a který postupně nabývá na intenzitě. Od koncentrace 40% se také začíná objevovat výrazný široký pás bez zřetelného maxima v oblasti kolem 3200 – 3500 cm^{-1} . U *indiga* je i přes nízkou koncentraci patrný nevýrazný pás N-H skupin při 3290 cm^{-1} a dále také shluk pásů v oblasti 1600 – 1450 cm^{-1} .



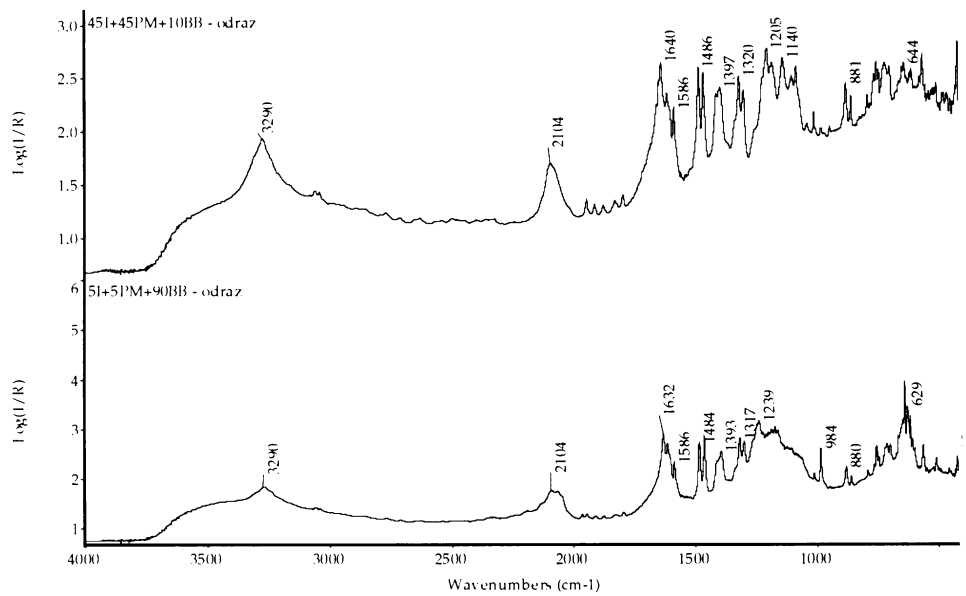
Obrázek 40 – IČ odrazová spektra práškových vzorků směsi indigo(I), pruská modř(PM) a barytová běloba(BB) při rostoucí koncentraci pruské modři /256 skenů/

Ve škále vzorků s rostoucí koncentrací *indiga* (viz obr. 41) je možné pozorovat intenzivní pás při 3290 cm^{-1} a shluk pásů v oblasti $1600 - 1450\text{ cm}^{-1}$, které jsou spektrálním projevem tohoto pigmentu. *Pruská modř* se v celé škále vzorků projevuje nepříliš intenzivním pásem při 2104 cm^{-1} , který je ale pro určení přítomnosti tohoto pigmentu postačující. Opět se projevuje i třetí složka práškové směsi, a to *barytová běloba*, která vykazuje strukturovaný pás se třemi maximy při 1262 , 1165 a 1122 cm^{-1} a další strukturovaný pás kolem 650 cm^{-1} . Tyto pásy se projevuje od 30% zastoupení běloby, ve vzorku s její nejnížší koncentrací není tento projev patrný.



Obrázek 41 – IČ odrazová spektra práškových vzorků směsi indigo(I), pruská modř(PM) a barytová běloba(BB) při rostoucí koncentraci indiga /256 skenů/

Při stejném procentuálním zastoupení obou pigmentů (viz obr. 42) je možné identifikovat všechny tři složky směsi v celé škále koncentrací. *Indigo* vykazuje charakteristický intenzivní pás při 3290 cm⁻¹ a shluk pásů v oblasti 1650 – 1400 cm⁻¹. *Pruská modř* vykazuje při všech koncentracích intenzivní pás při 2104 cm⁻¹, od 15% se začíná formovat také široký pás v oblasti 3500 – 3200 cm⁻¹. *Barytová běloba* vykazuje strukturovaný pás se třemi maximy při 1262, 1165 a 1122 cm⁻¹ a další strukturovaný pás kolem 650 cm⁻¹.



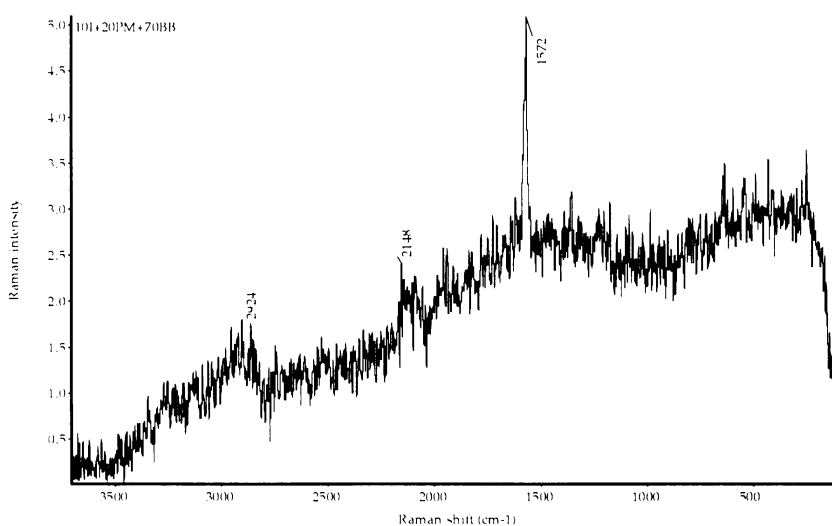
Obrázek 42 – IČ odrazová spektra práškových vzorků směsi indigo(I), pruská modř(PM) a barytová běloba(BB) při stejném zastoupení obou pigmentů /256 skenů/

4.2.2.2. Nátěrové vrstvy

Olejoyvé nátěry

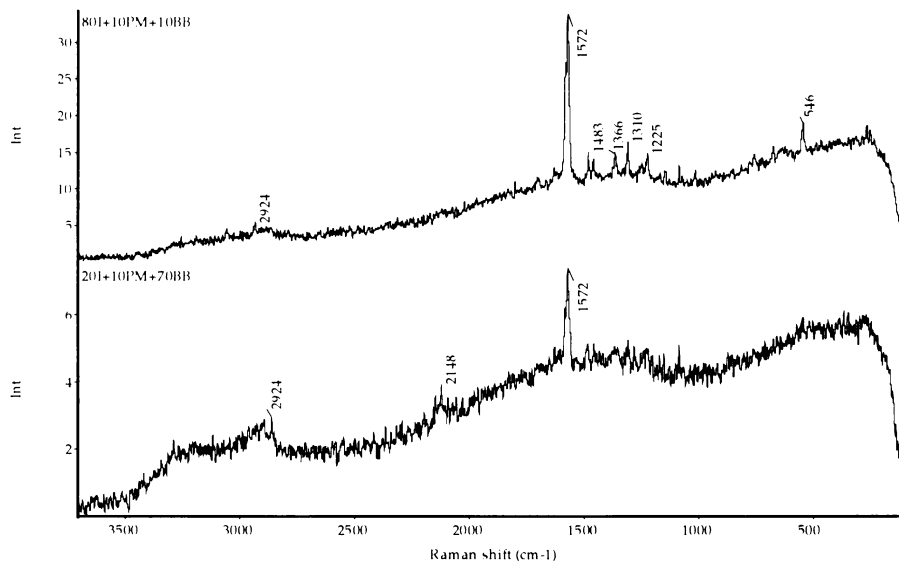
Analýza olejů Ramanovou spektroskopií

Ve škále olejových nátěrů s rostoucí koncentrací pruské modři (viz obr. 43) se podařilo Ramanovou spektroskopií naměřit pouze jeden vzorek, a to s nejnižší koncentrací pruské modři. Ostatní spektra již byla velmi silně zašuměná a neumožňovala identifikaci žádné ze složek nátěru. V tomto jediném spektru, které je již také deformované fluorescencí a mírně zašuměné, můžeme identifikovat intenzivní signifikantní pás *indiga* při 1572 cm^{-1} , dále pak pás s maximem při 2148 cm^{-1} , který náleží *pruské modři* a nakonec výrazný projev *olejového pojiva* při 2924 cm^{-1} .



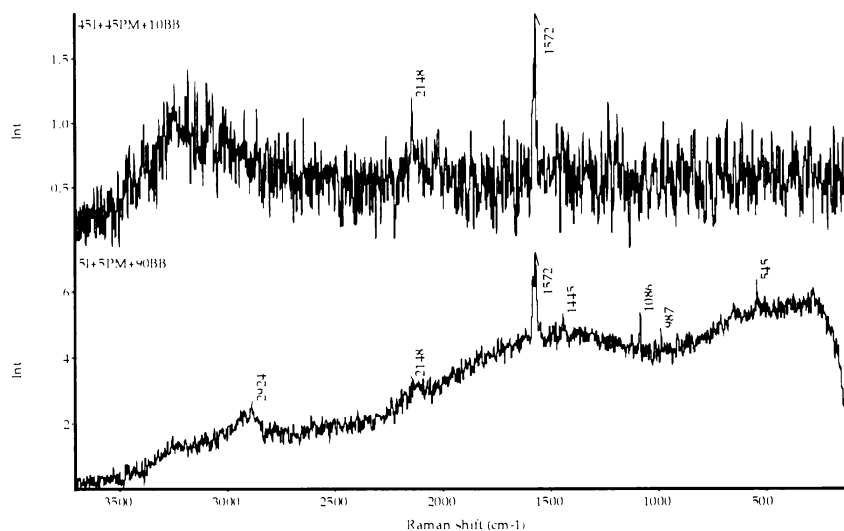
Obrázek 43 – Ramanovo spektrum olejové vrstvy vzorku směsi indigo(I), pruská modř(PM) a barytová běloba(BB) s vyšším zastoupením pruské modři /výkon laseru < 0,1 W, 1024 skenů/

Ve škále olejových vrstev, ve kterých se zvyšuje koncentrace *indiga* (viz obr. 44), je možné tento pigment identifikovat v celé škále koncentrací díky výraznému pásu při 1572 cm^{-1} . *Pruskou modř* je možné pozorovat pouze ve vzorku s nejnižší koncentrací indiga, kde je patrný strukturovaný pás při 2148 cm^{-1} , se zvyšující se koncentrací indiga tento spektrální projev zaniká. Při všech koncentracích je patrný projev *olejového pojidla* při 2924 cm^{-1} .



Obrázek 44 – Ramanova spektra olejových vrstev vzorků směsi indigo(I), pruská modř(PM) a barytová běloba(BB) se vzrůstajícím zastoupením indiga / výkon laseru < 0,1 W, 512 skenů/

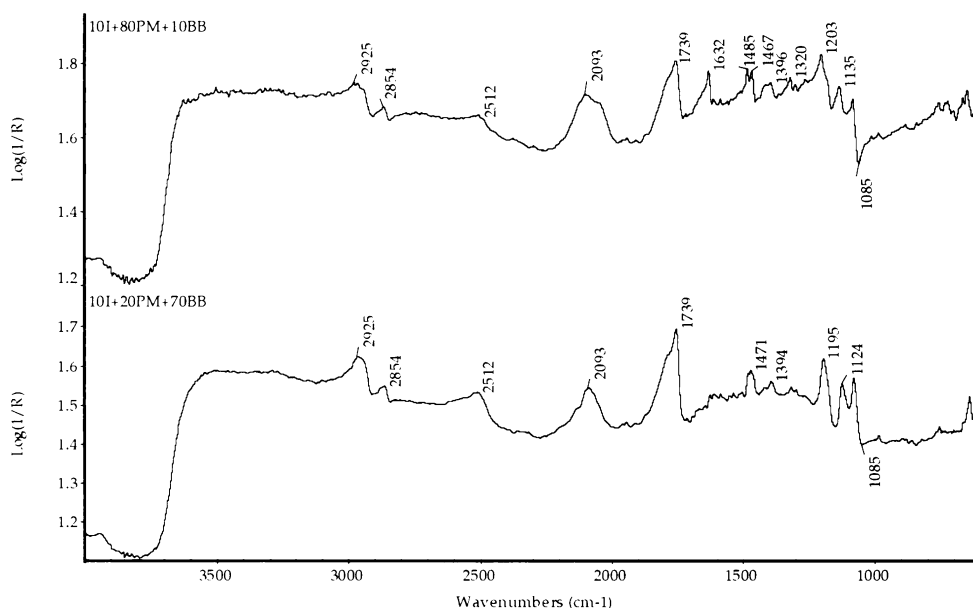
Ve vzorcích se stejným zastoupením obou pigmentů (viz obr. 45) je při nejnižším zastoupení pigmentů možné snadno identifikovat *indigo* díky pásu při 1572 cm^{-1} , méně výrazný projev má *pruská modř* s pásem při 2148 cm^{-1} , dobře se projevuje rovněž *olejové pojidlo* (2924 cm^{-1}). Ve spektru se také poprvé objevuje třetí složka směsi, *barytová běloba*, která vykazuje charakteristický pás při 987 cm^{-1} . Se vzrůstající koncentrací pigmentů nabývá na intenzitě jak charakteristický pás indiga, tak pruské modři. Spektra jsou však již mírně zašuměná a začíná se projevovat i vliv termální emise, která zakrývá případný spektrální projev olejového pojidla.



Obrázek 45 – Ramanova spektra olejových vrstev vzorků směsi indigo(I), pruská modř(PM) a barytová běloba(BB) při stejném zastoupení obou pigmentů /výkon laseru < 0,1W, 512 skenů/

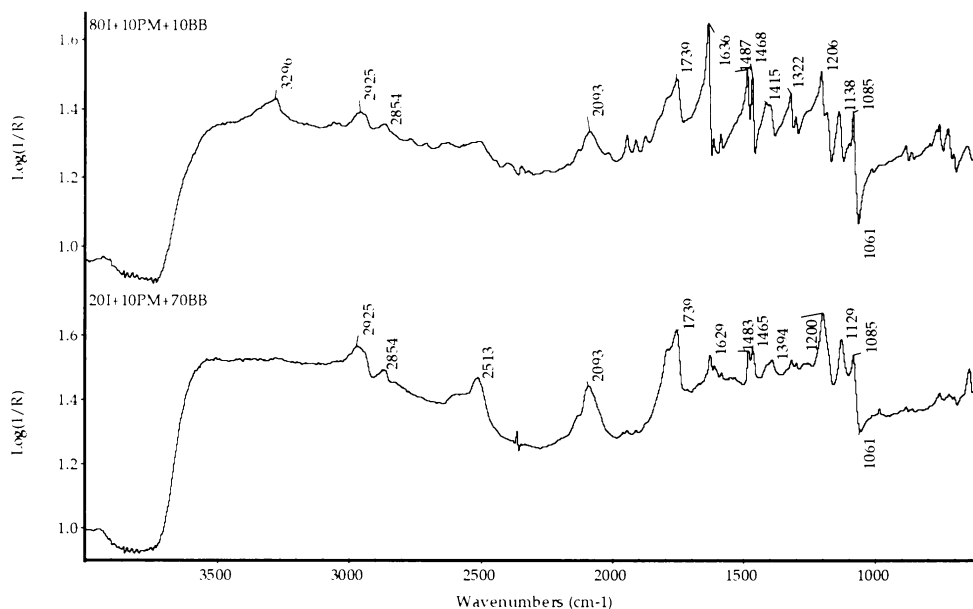
Analýza olejů infračervenou mikrospektroskopií

Ve škále olejových nátěrů se vzrůstajícím zastoupením *pruské modři* (viz obr. 46) je tento pigment velmi dobře identifikovatelný díky signifikantnímu pásu při 2093 cm^{-1} v celé škále koncentrací. *Indigo* je i přes svou nízkou koncentraci (10%) snadno identifikovatelné díky signifikantnímu pásu při 3296 cm^{-1} a dále na základě shluku pásů s několika maximy v oblasti $1650 - 1450\text{ cm}^{-1}$. Ve spektru se rovněž objevuje spektrální projev *barytové běloby* při 1085 cm^{-1} , který je vlivem spekulární reflexe negativně orientován.. Velmi výrazně se také projevuje *olejové pojidlo* dvojicí pásů s maximy při 2925 a 2854 a pásem při 1739 cm^{-1} .



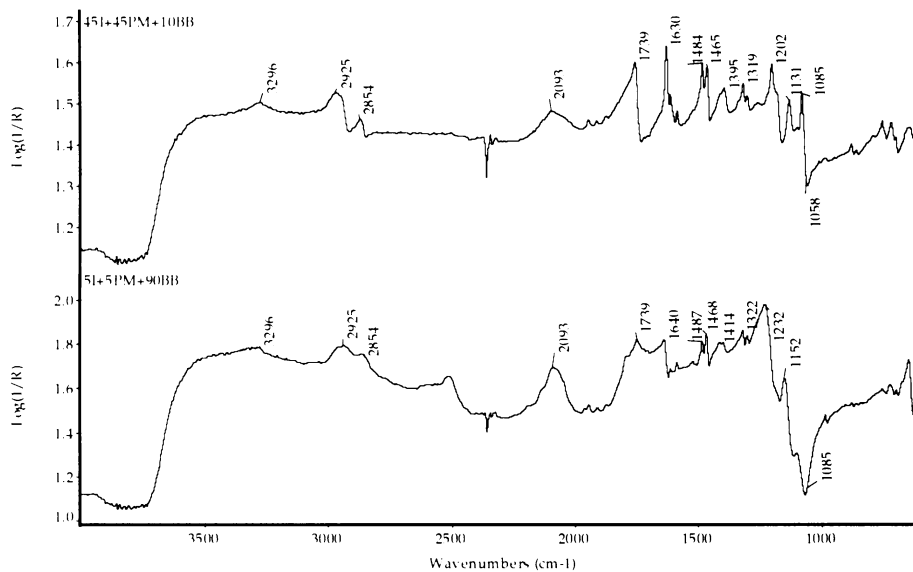
Obrázek 46 – IČ spektra olejových vrstev vzorků směsi indigo(I), pruská modř(PM) a barytová běloba(BB) při rostoucí koncentraci pruské modři /256 skenů/

Ve škále olejových nátěrů se vzrůstajícím zastoupením *indiga* (viz obr. 47) je tento pigment velmi dobře identifikovatelný díky signifikantnímu pásu při 3296 cm^{-1} a dále shlukem pásů s několika maximy v oblasti $1650 - 1450\text{ cm}^{-1}$. První zmíněný pás není znatelný při nejnižší koncentraci indiga, shluk pásů je patrný v celé škále koncentrací. *Pruská modř* je i přes svou nízkou koncentraci (10%) snadno identifikovatelná díky signifikantnímu pásu při 2093 cm^{-1} . Ve spektru se rovněž objevuje spektrální projev *barytové běloby* v oblasti kolem 1085 cm^{-1} . Velmi výrazně se také projevuje *olejové pojidlo* dvojicí pásů s maximy při 2925 a 2854 a pásem při 1739 cm^{-1} .



Obrázek 47 – IČ spektra olejových vrstev vzorků směsi indigo(I), pruská modř(PM) a barytová běloba(BB) při rostoucí koncentraci indiga /256 skenů/

V nátěrech se stejným zastoupením obou pigmentů (viz obr. 48) je při nejnižším zastoupení pigmentů situace následující – *indigo* je identifikovatelné především díky charakteristickému shluku pásů v oblasti $1650 - 1450 \text{ cm}^{-1}$, signifikantní pás při 3296 cm^{-1} je dost nevýrazný. *Pruská modř* je již od nejnižší koncentrace velmi dobře znatelná díky intenzivnímu pásu při 2093 cm^{-1} . Rovněž spektrální projev *barytové běloby* (minimum při 1085 cm^{-1}) a *olejového pojidla* (dvojice pásů s maximy při 2925 a 2854 a pás při 1739 cm^{-1}) je velmi intenzivní.

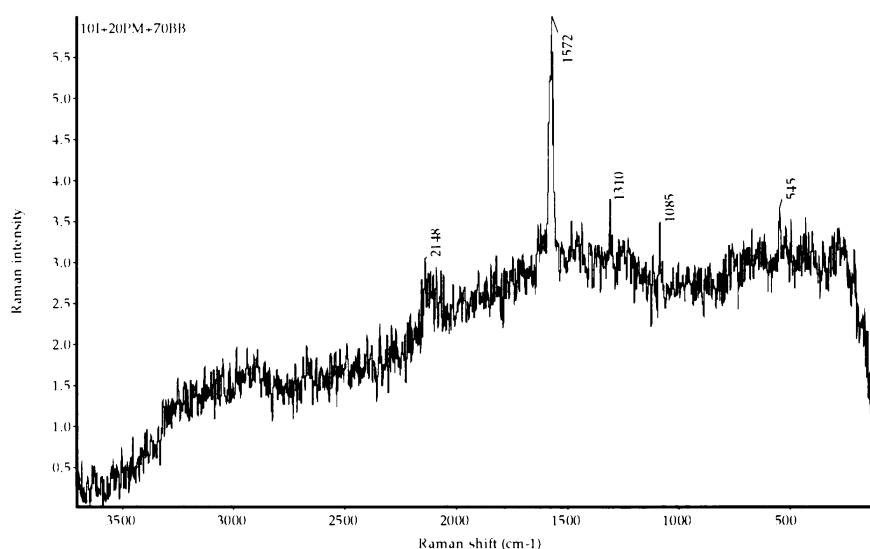


Obrázek 48 – IČ spektra vzorků oleje směsi indigo(I), pruská modř(PM) a barytová běloba(BB) při stejném zastoupení obou pigmentů /256 skenů/

Nátěry žloutkové tempéry

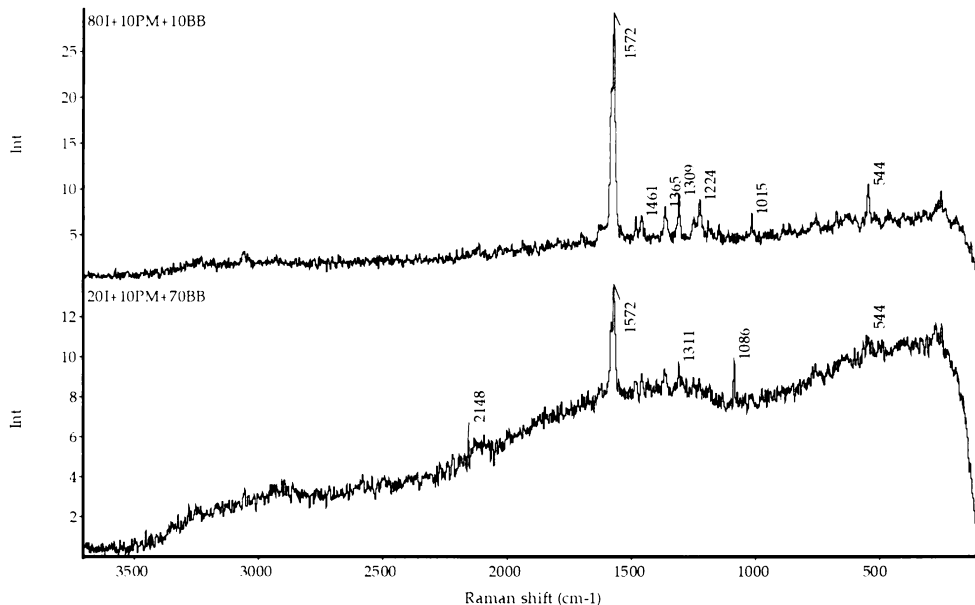
Analýza temper Ramanovou spektroskopií

V nátěrech žloutkové tempéry se vzrůstající koncentrací *pruské modři* (viz obr. 49) se podařilo naměřit pouze vzorek s nejnižší koncentrací tohoto pigmentu. Ve spektru je patrný velmi intenzivní pás *indiga* při 1572 cm^{-1} , rovněž je snadno identifikovatelná pruská modř při 2148 cm^{-1} . Tak jako u předchozích vzorků, ve kterých je vyšší zastoupení pruské modři, je i toto spektrum více zašuměné.



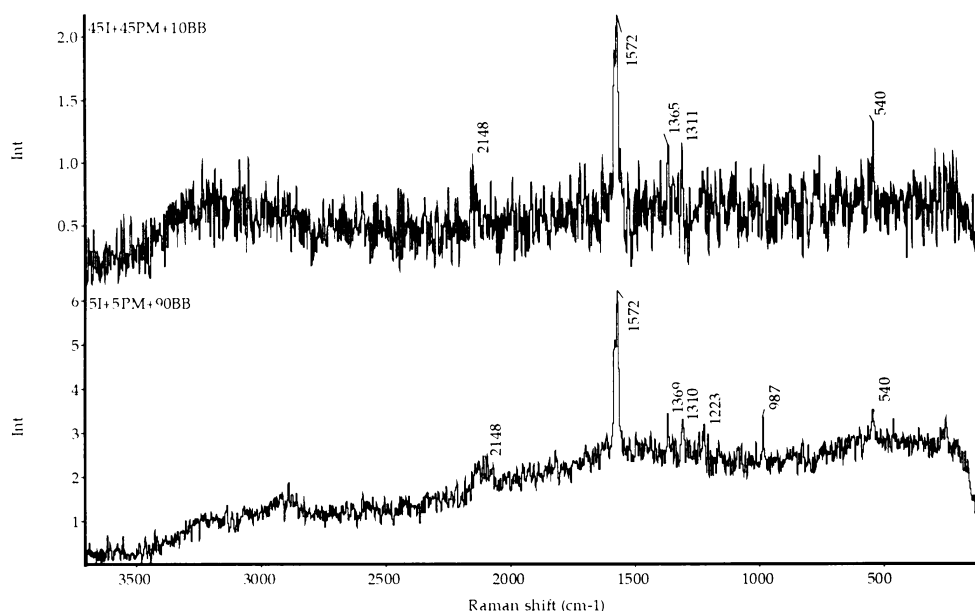
Obrázek 49 – Ramanovo spektrum žloutkové tempéry směsi indigo(I), pruská modř(PM) a barytová běloba(BB) při vyšší koncentraci pruské modři /výkon laseru < 0,1 W, 1024 skenů/

Ve škále temperových nátěrů se zvyšující se koncentrací *indiga* (viz obr. 50) je tento pigment velmi dobře patrný od nejnižší koncentrace díky signifikantnímu pásu při 1572 cm^{-1} , který s rostoucím zastoupením indiga ve vzorku nabývá na intenzitě. V nátěru s nejnižším zastoupením indiga je patrný také málo intenzivní charakteristický pás *pruské modři* při 2148 cm^{-1} .



Obrázek 50 – Ramanova spektra žlutkové tempéry směsi indigo(I), pruská modř(PM) a barytová běloba(BB) při rostoucí koncentraci indiga /výkon laseru < 0,1 W, 512 skenů/

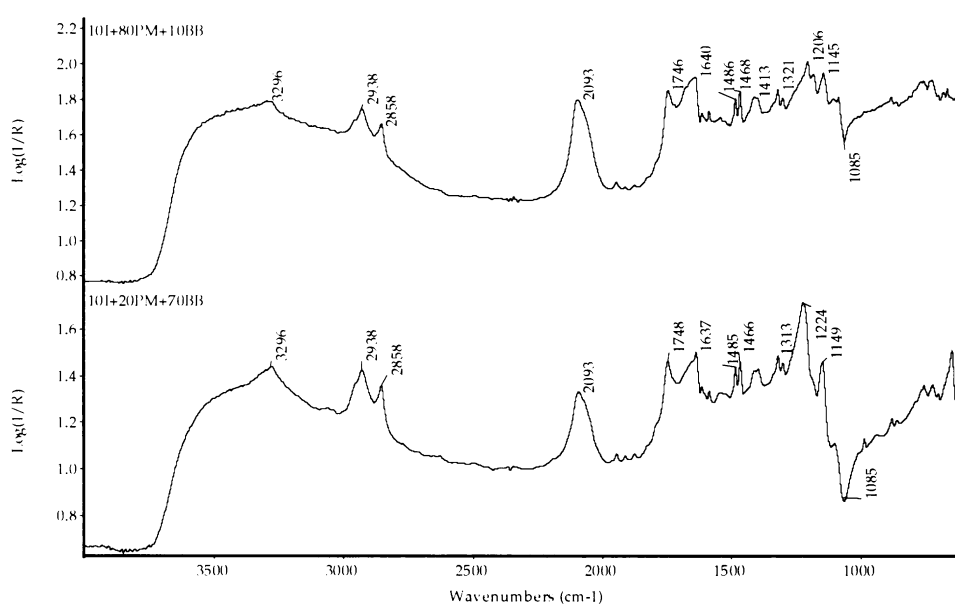
U temper se stejným procentuálním zastoupením obou pigmentů (viz obr. 51) lze při jejich nejnižší koncentraci identifikovat všechny tři pevné složky směsi – *indigo* díky intenzivnímu pásu při 1572 cm^{-1} , dále *pruskou modř* díky pásu při 2148 cm^{-1} a nevýrazný pás při 987 cm^{-1} jako projev *barytové běloby*. Při nejvyšších koncentracích je stále dobře patrný pás indiga, spektrum je ale silně zašuměné a vzhledem k tomu nelze prokazatelně identifikovat ani pruskou modř, ani barytovou bělobu.



Obrázek 51 – Ramanova spektra žlutkové tempéry směsi indigo(I), pruská modř(PM) a barytová běloba(BB) při stejném zastoupení obou pigmentů /výkon laseru < 0,1 W, 512 skenů/

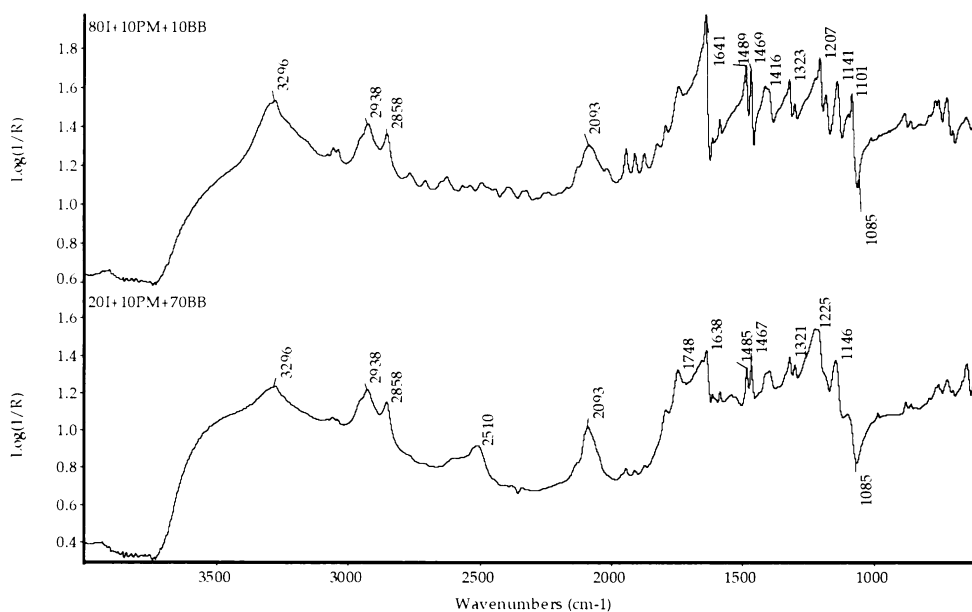
Analýza temper infračervenou mikrospektroskopií

V nátěrech temperry se zvyšující se koncentrací *pruské modři* (viz obr. 52) je tento pigment velmi snadno identifikovatelný díky výraznému pásu při 2093 cm^{-1} , který je i při nejnižší koncentraci pigmentu velmi intenzivní. *Indigo* je i přes nízkou koncentraci dobře patrné díky signifikantnímu pásu při 3296 cm^{-1} a také shluku pásů s maximy v rozsahu $1650 - 1450\text{ cm}^{-1}$. Spektrálně se také projevuje *barytová běloba*, a to negativně orientovaným pásem při 1085 cm^{-1} . Ve spektru se také objevuje intenzivní projev *žloutkového pojiva* dvojicí pásů s maximy při 2938 a 2858 cm^{-1} .



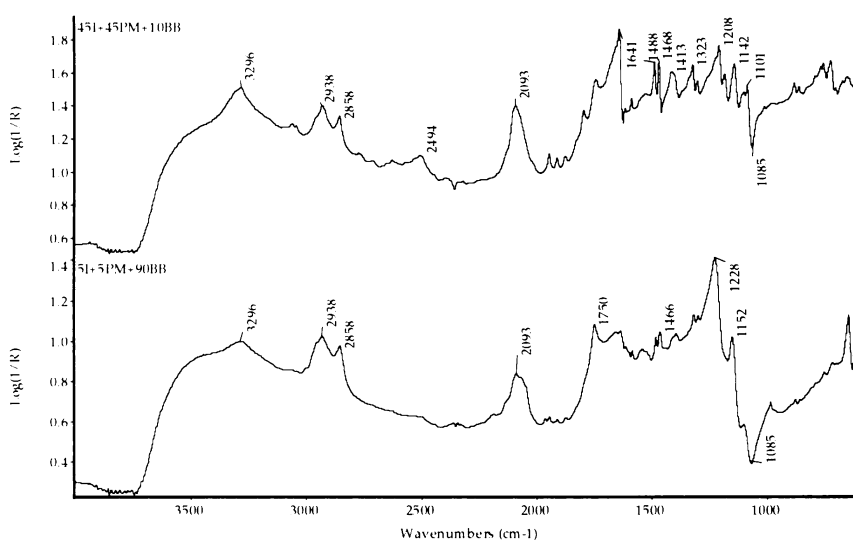
Obrázek 52 – IČ spektra žloutkové temperry směsi indigo(I), pruská modř(PM) a barytová běloba(BB) při rostoucím zastoupení pruské modři /256 skenů/

Ve žloutkových temperách, ve kterých se zvyšuje koncentrace *indiga* (viz obr. 53) je tento pigment možné identifikovat ve všech koncentracích díky signifikantnímu pásu při 3296 cm^{-1} a shluku výrazně vykreslených pásů v oblasti $1650 - 1450\text{ cm}^{-1}$. Ve spektrech je dále viditelný intenzivní projev *pruské modři* při 2093 cm^{-1} , a to i přes nízké procentuální zastoupení tohoto pigmentu. Vedle pigmentů lze ve spektru stanovit i přítomnost *barytové běloby* (minimum při 1085 cm^{-1}) a *žloutkového pojiva* (dvojice pásů s maximy při 2938 a 2858 cm^{-1}).



Obrázek 53 – IČ spektra žlutkové tempéry směsi indigo(I), pruská modř(PM) a barytová běloba(BB) při rostoucím zastoupení indiga /256 skenů/

Ve žlutkových temperách při stejném zastoupení obou pigmentů (viz obr. 54) lze při nejnižších koncentracích pigmentů dobře určit přítomnost *pruské modři* díky pásu při 2093 cm^{-1} , který je velmi intenzivní. *Indigo* se při tak nízké koncentraci projevuje poměrně nevýrazně, a to nepříliš intenzivním pásem při 3296 cm^{-1} a shlukem pásů v oblasti 1650 – 1450 cm^{-1} . S narůstající koncentrací pigmentů se signifikantní pásy viditelně zintenzivňují. Ve všech koncentracích jsou velmi dobře patrné charakteristické pásy *žlutkového pojiva* (dvojice pásů s maximy při 2938 a 2858 cm^{-1}) a *barytové běloby* (minimum při 1085 cm^{-1}).



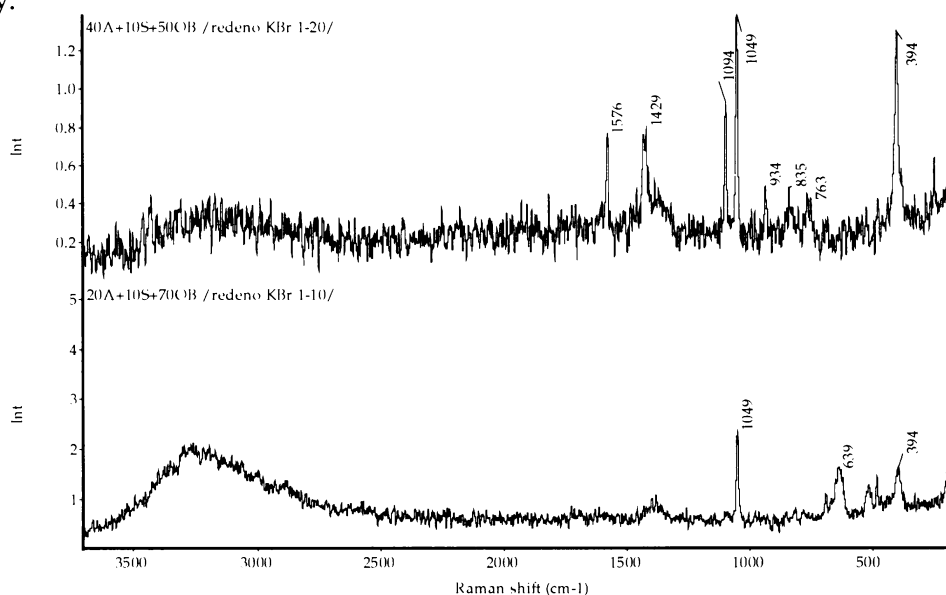
Obrázek 54 – IČ spektra žlutkové tempéry směsi indigo(I), pruská modř(PM) a barytová běloba(BB) při stejném zastoupení obou pigmentů /256 skenů/

4.2.2.3. Systémy směsi - Azurit + Smalt + Olovnatá běloba

4.2.2.3.1. Práškové vzorky

Analýza Ramanovou spektroskopií

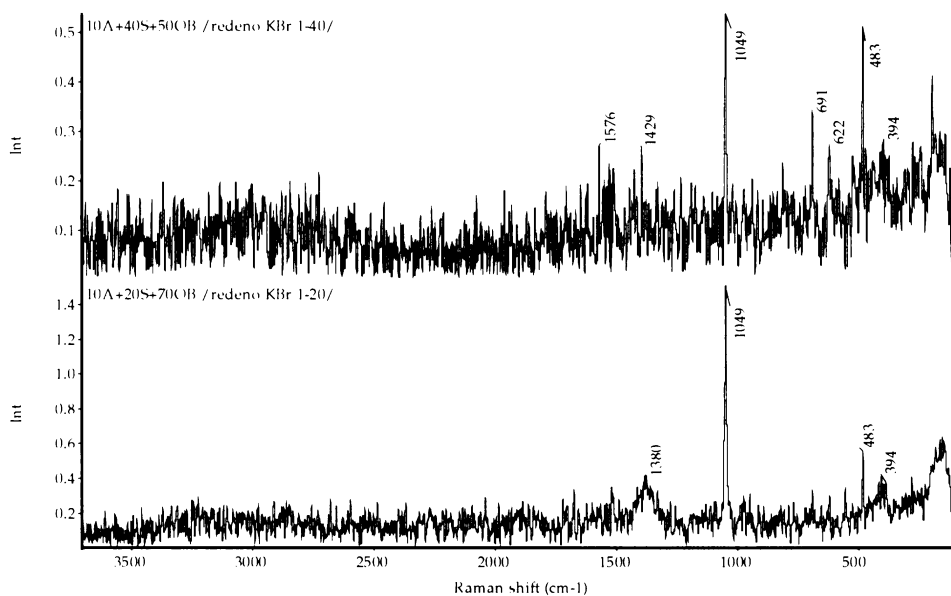
Ve škále práškových vzorků se zvyšující se koncentrací azuritu (viz obr. 55) se podařilo naměřit pouze dvě nejnižší koncentrace tohoto pigmentu. *Azurit* je možné již od nejnižšího zastoupení (20%) identifikovat díky pásu při 394 cm^{-1} . Ve vyšší koncentraci se pak objevují další pásy azuritu, a to při 1094 cm^{-1} , dvojice pásů s maximy při 1429 a 1576 cm^{-1} a trojice s maximy při 763 , 835 a 934 cm^{-1} , všechny tyto pásy charakterizují přítomnost CO_3^{2-} skupiny. Vzhledem k tomu, že ani čistý *smalt* nevykazuje žádné charakteristické pásy v Ramanově spektru, nelze očekávat jakýkoliv projev tohoto pigmentu ve směsi. Tento pigment tedy ve směsi identifikovat nelze. Ve spektru je také patrný projev *olovnaté běloby*, která vykazuje charakteristický pás při 1049 cm^{-1} , který je projevem přítomnosti CO_3^{2-} skupiny.



Obrázek 55 – Ramanova spektra práškových vzorků směsi azurit(A), smalt(S) a olovnatá běloba(OB) se vzrůstajícím zastoupením azuritu /výkon laseru < 0,1 W, 512 skenů, ředěno KBr 1:10 – 1:20/

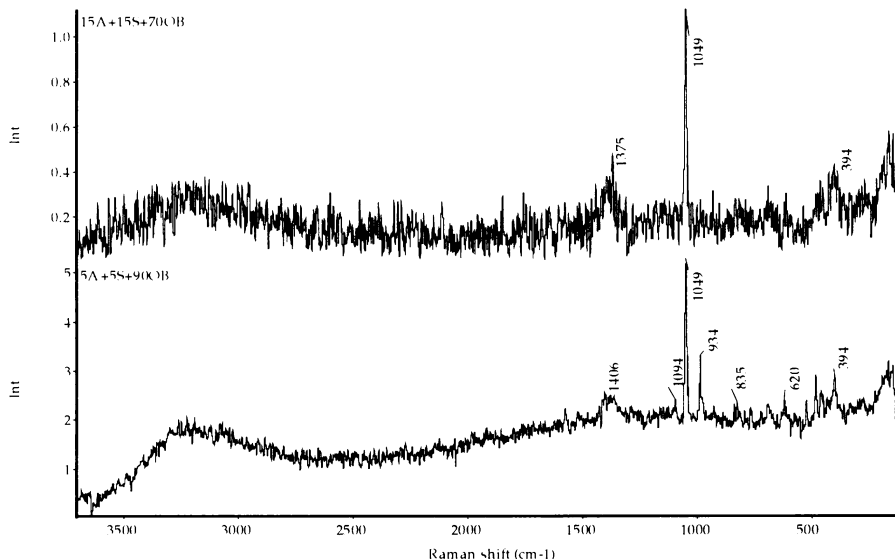
V řadě vzorků se vzrůstající koncentrací smaltu (viz obr. 56) se podařilo naměřit opět pouze dvě první směsi, bohužel *smalt* se v FT-Ramanově spektru vůbec neprojevuje. *Azurit* i přes nízké zastoupení vykazuje intenzivní pás při 394 cm^{-1} . Zvláštní je, že se vzrůstající

koncentrací smaltu nabývají na intenzitě další pásy azuritu, a to výše zmíněná dvojice a trojice pásů. Opět se zřetelně projevuje přítomnost *olovnaté běloby*, a to pásem s maximem při 1049 cm^{-1} .



Obrázek 56 – Ramanova spektra práškových vzorků směsi azurit(A), smalt(S) a olovnatá běloba(OB) se vzrůstajícím zastoupením smaltu /výkon laseru < 0,1 W, 1024 skenů, ředěno KBr 1:20 – 1:40/

Ve škále vzorků se stejným zastoupením obou pigmentů (viz obr. 57) jsme opět naměřili pouze první dva ze sady vzorků. Opět nelze identifikovat *smalt*, *azurit* je již od nejnižší koncentrace viditelný díky intenzivním pásům při 394 a 1094 cm^{-1} . Opět můžeme identifikovat i *olovnatou bělobu*, tentokrát ale ne v celé škále, nýbrž pouze při nejnižších koncentracích obou pigmentů (5 – 15%).

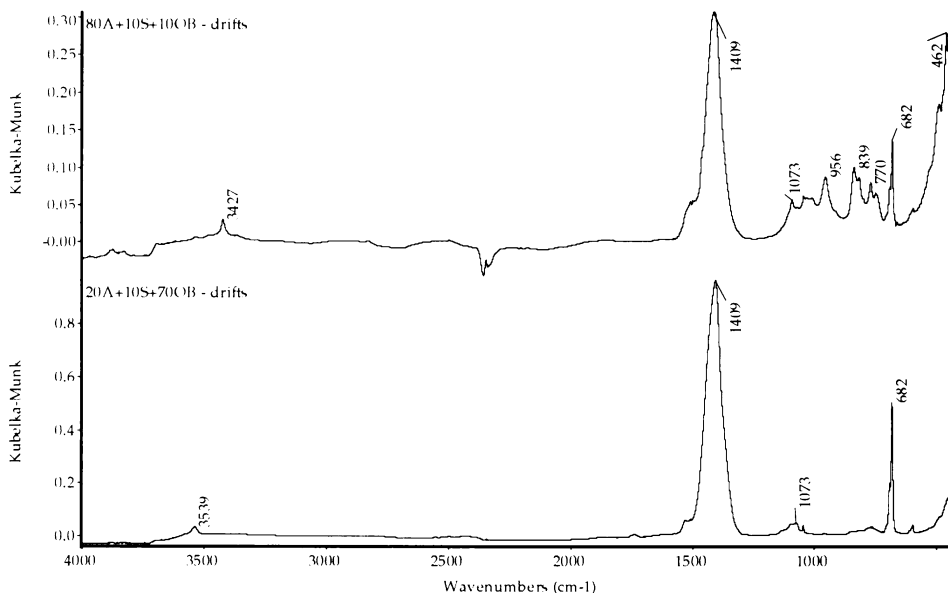


Obrázek 57 – Ramanova spektra práškových vzorků směsi azurit(A), smalt(S) a olovnatá běloba(OB) se stejným zastoupením obou pigmentů /výkon laseru < 0,1 W, 512 skenů, ředěno KBr 1:20/

Analýza infračervenou spektroskopií – DRIFTS

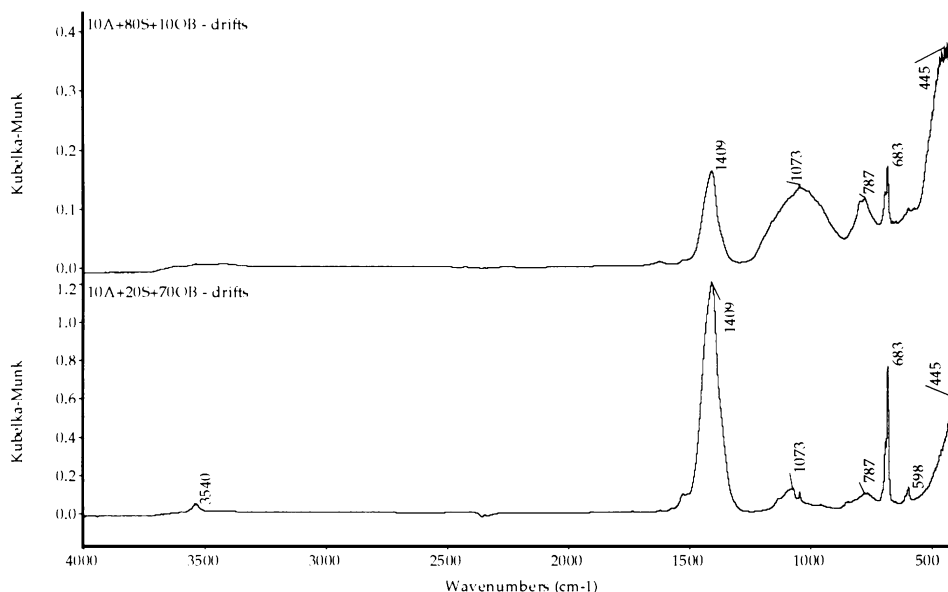
Při analýze vzorků metodou infračervené spektroskopie se potýkáme s problémem přítomnosti dvou složek (azuritu a olovnaté běloby), kdy obě obsahují stejný anion, a to skupinu CO_3^{2-} . Je tedy třeba důkladně porovnávat naměřená spektra se spektry čistých látek, i přesto se v některých případech dostáváme do situace, že nejsme schopni tyto látky ve spektru od sebe odlišit, zvláště pokud je jejich procentuální zastoupení srovnatelné.

V řadě práškových vzorků se zvyšující se koncentrací *azuritu* (viz obr. 58) je možné tento pigment identifikovat od koncentrace 40%, a to díky pásu při 3427 cm^{-1} , který náleží skupině OH a rovněž na základě pásu s maximem při 462 cm^{-1} . Ve vyšších koncentracích se také projevuje dvojice pásů s maximy při 839 a 966 cm^{-1} , které jsou rovněž spektrálním projevem tohoto pigmentu. *Smalt* je i přes jeho nízkou koncentraci možné identifikovat na základě pásu s maximem při 1073 cm^{-1} , který je projevem SiO_3^{2-} skupiny. Vedle pigmentů je možné identifikovat i třetí složku směsi, a to *olovnatou bělobu* na základě ostrého pásu při 682 cm^{-1} , které přisuzujeme CO_3^{2-} skupině. Spektru dominuje velmi intenzivní pás s maximem při 1409 cm^{-1} , který dokazuje přítomnost uhličitanové složky, není možné však rozhodnout, zda náleží azuritu či olovnaté bělobě.



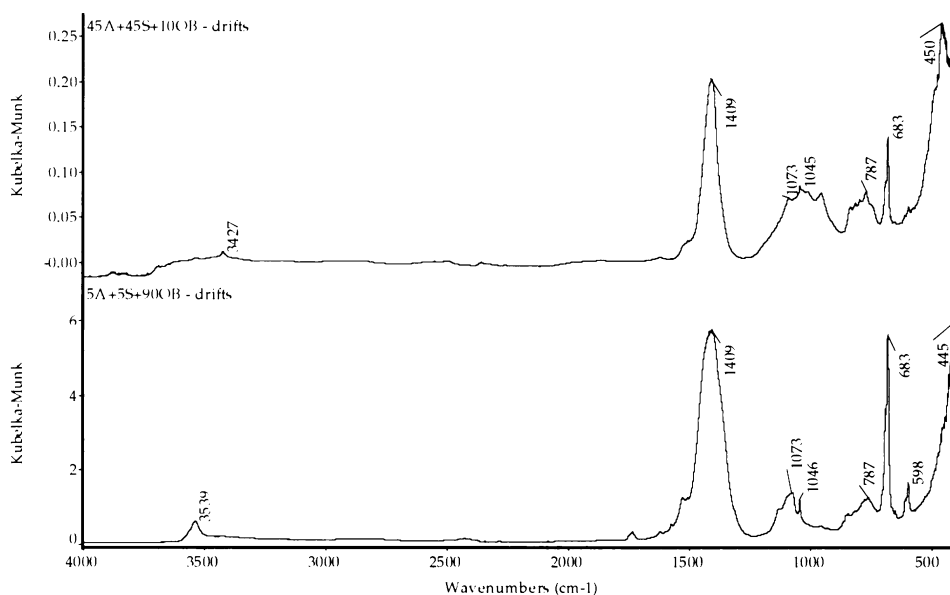
Obrázek 58 – IČ DRIFTS spektra práškových vzorků směsi azurit(A), smalt(S) a olovnatá běloba(OB) se vzrůstajícím zastoupením azuritu /řaděno KBr 1:5, 256 skenů/

Ve vzorcích se zvyšující se koncentrací *smaltu* (viz obr. 59) můžeme tuto látku určit již od nejnižší koncentrace, a to na základě nepříliš výrazného pásu s maximem při 1073 cm^{-1} , který s rostoucí koncentrací pigmentu nabývá na intenzitě. Od koncentrace 20% se objevuje další charakteristický pás skupiny SiO_3^{2-} , a to při 787 cm^{-1} . *Azurit* se podařilo identifikovat jen na základě pásu v oblasti kolem 450 cm^{-1} . Ve všech vzorcích je také patrná přítomnost *olovnaté běloby* díky pásům při 683 a 3540 cm^{-1} .



Obrázek 59 – IČ DRIFTS spektra práškových vzorků směsi azurit(A), smalt(S) a olovnatá běloba(OB) se vzrůstajícím zastoupením smaltu /řaděno KBr 1:5, 256 skenů/

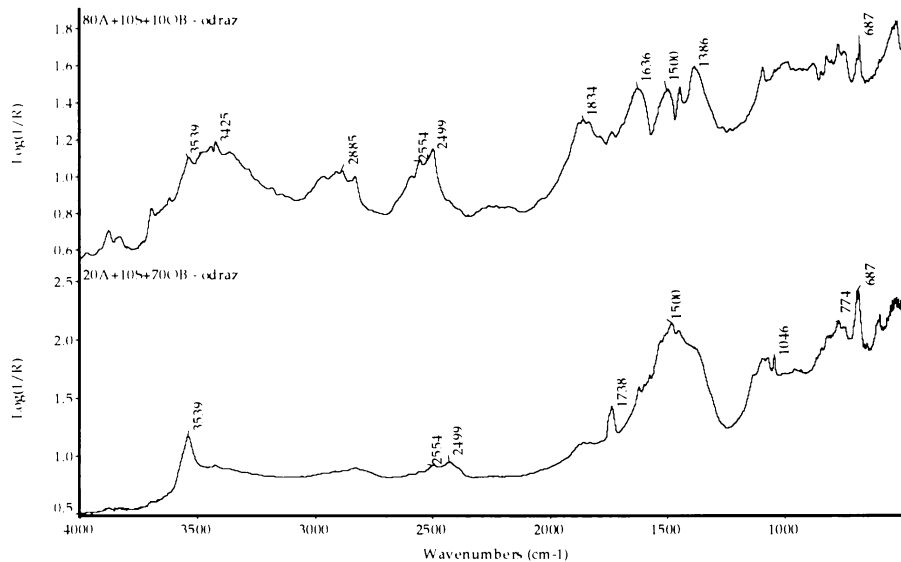
V řadě vzorků se shodným zastoupením obou pigmentů (viz obr. 60) je možné identifikovat *azurit* již od nejnižší koncentrace na základě pásu při od koncentrace 15% na základě pásu s maximem při 3427 cm^{-1} , *smalt* díky pásům při 787 a 1073 cm^{-1} v celé škále koncentrací a *olovnatou bělobu* na základě pásů s maximy při 683 , 1409 a 3539 cm^{-1} .



Obrázek 60 – IČ DRIFTS spektra práškových vzorků směsi azurit(A), smalt(S) a olovnatá běloba(OB) se stejným zastoupením obou pigmentů / ředěno KBr 1:5, 256 skenů/

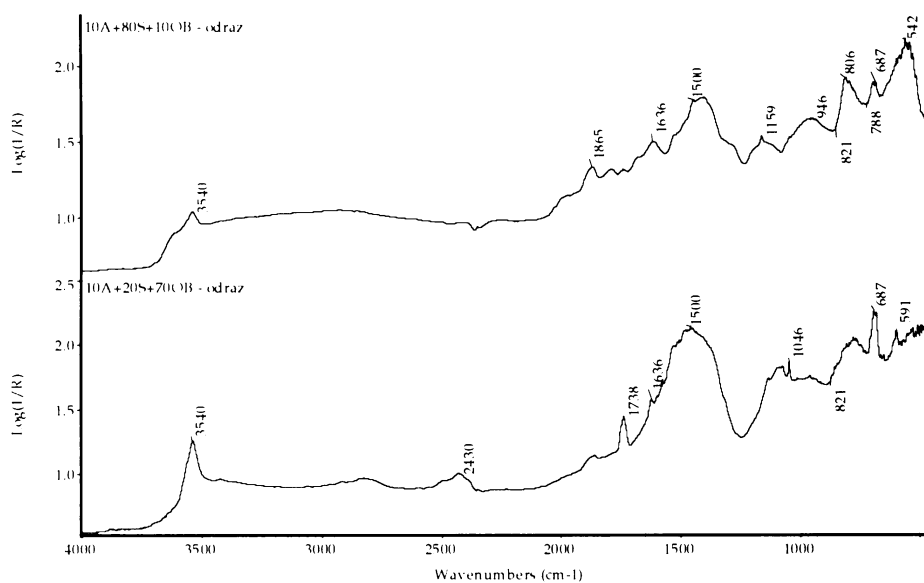
Analýza infračervenou spektroskopií – odraz

Ve škále vzorků se vzrůstající koncentrací *azuritu* (viz obr. 61) je jediným projevem tohoto pigmentu dvojice pásů s maximy při 2499 a 2554 cm^{-1} , od vyšší koncentrace (40%) se začíná objevovat pás při 1834 cm^{-1} , dále strukturovaný pás při 2885 cm^{-1} a maximum při 3425 cm^{-1} . V oblasti prvních dvou zmíněných pásů, které jsou projevem kombinačních vibrací CO_3^{2-} skupiny (2499 a 2554 cm^{-1}), se spektrálně projevuje také olovnatá běloba, ta ale na rozdíl od azuritu vykazuje pouze pás s maximem při 2499 cm^{-1} , přítomnost druhého pásu tedy ukazuje na azurit. *Smalt* při tak nízké koncentraci (10%) nevykazuje žádný ze svých charakteristických pásů. Jak už bylo zmíněno, ve vzorku se také spektrálně projevuje *olovnatá běloba*, a to na základě ostrého pásu při 687 cm^{-1} , od 50% přibývají také pásy při 1738 a 3539 cm^{-1} .



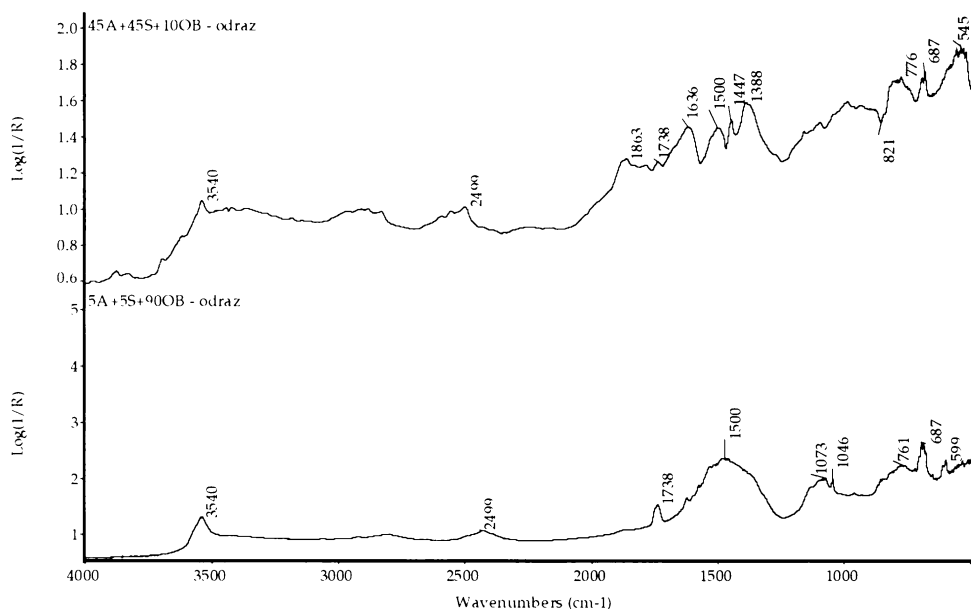
Obrázek 61 – IČ odrazová spektra práškových vzorků směsi azurit(A), smalt(S) a olovnatá běloba(OB) s rostoucím zastoupením azuritu /256 skenů/

Ve vzorcích s rostoucí koncentrací *smaltu* (viz obr. 62) je možné tento pigment identifikovat až od koncentrace 40 %, kdy nabývá na intenzitě pás při 542 cm^{-1} . *Azurit* nelze při tak nízké koncentraci (10%) průkazně identifikovat, spektrum nevykazuje žádný z charakteristických pásů, které nejsou zaměnitelné se spektrálním projevem běloby. *Olovnatá běloba* je viditelná velmi dobře, a to na základě pásů při $687, 1738$ a 3540 cm^{-1} , zmíněné pásy jsou intenzivní v celé škále vzorků.



Obrázek 62 – IČ odrazová spektra práškových vzorků směsi azurit(A), smalt(S) a olovnatá běloba(OB) s rostoucí koncentrací smaltu /256 skenů/

Ve škále vzorků se stejným procentuálním zastoupením obou pigmentů (viz obr. 63) je *azurit* možné identifikovat až od koncentrace 15% na základě pásu při 1863 cm^{-1} , *smalt* můžeme identifikovat rovněž od koncentrace 15 % díky maximu při 1073 cm^{-1} , od koncentrace 30% se přidává i pás s maximem při 545 cm^{-1} . *Olovnatá běloba* je opět patrná v celém rozsahu, a to na základě pásů při 687 , 1738 , 2499 a 3540 cm^{-1} .



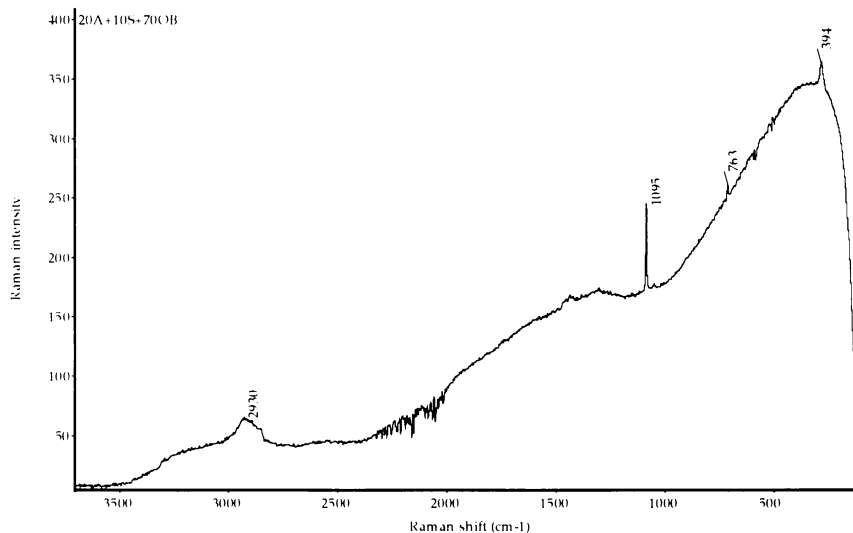
Obrázek 63 – IČ odrazová spektra práškových vzorků směsi azurit(A), smalt(S) a olovnatá běloba(OB) se stejným zastoupením obou pigmentů /256 skenů/

4.2.2.3.2. Nátěrové vrstvy

Olejové nátěry

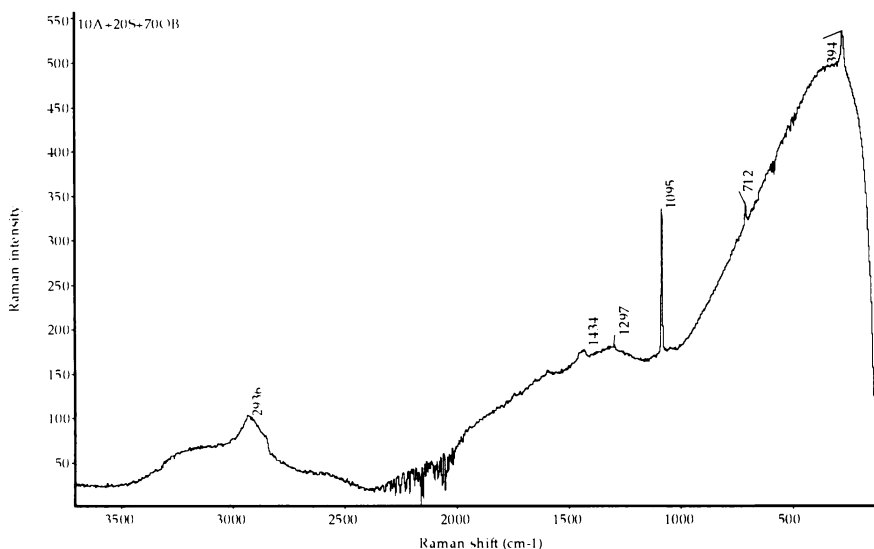
Analýza olejů Ramanovou spektroskopií

Ve škále olejových nátěrů se vzrůstající koncentrací *azuritu* (viz obr. 64) je u tohoto pigmentu již od nejnižší koncentrace viditelný pás při 394 cm^{-1} , dále méně intenzivní pás při 763 cm^{-1} . U nejvyšší koncentrace se objevuje také charakteristický pás při 1095 cm^{-1} . Dále se ve spektru projevuje *olejové pojídlo* strukturovaným pásem v oblasti $2850 - 2950\text{ cm}^{-1}$, který je projevem CH_2 skupin lněného oleje. Všechna spektra nátěrů naměřených Ramanovou spektroskopií jsou zdeformována vlivem fluorescence, která se projevuje deformací základní linie spektra v oblasti nižších vlnočtů.



Obrázek 64 – Ramanovo spektrum olejového nátěru směsi azurit(A), smalt(S) a olovnatá běloba(OB) při vyšší koncentrací azuritu /výkon laseru 0,3 W, 512 skenů/

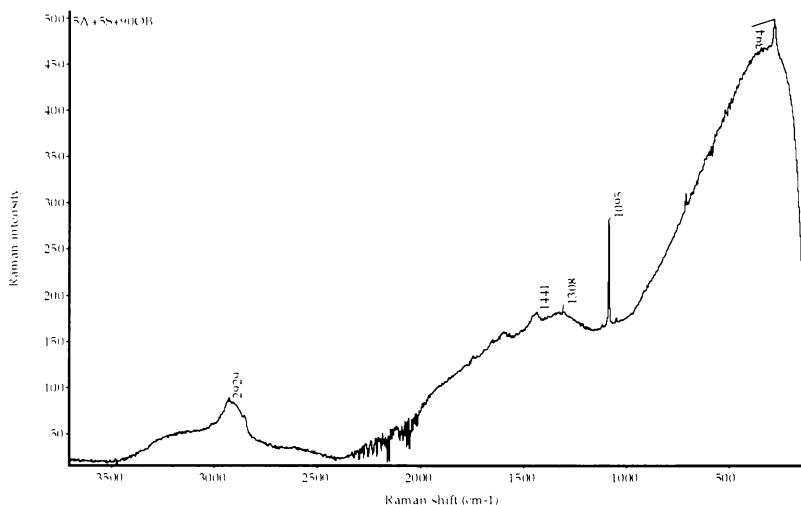
V řadě nátěrů se vzrůstajícím zastoupením smaltu (viz obr. 65) je možné identifikovat *azurit* i přes jeho nízkou koncentraci na základě pásů s maximy při 394 a 1095 cm^{-1} . *Olejové pojídlo* můžeme znovu identifikovat na základě strukturovaného pásu v oblasti 2850 – 2950 cm^{-1} .



Obrázek 65 – Ramanovo spektrum olejového nátěru směsi azurit(A), smalt(S) a olovnatá běloba(OB) při vyšší koncentrací smaltu /výkon laseru 0,3 W, 512 skenů/

Máme-li shodné procentuální zastoupení obou pigmentů (viz obr. 66), situace je obdobná jako v předchozích případech. *Azurit* vykazuje dva charakteristické pásy, více intenzivní s maximem při 1095 cm^{-1} a méně intenzivní při 394 cm^{-1} . *Olejové pojídlo* se projevuje strukturovaným pásem v oblasti 2850 – 2950 cm^{-1} . V souladu s měřením čistého *smaltu* i nepojených směsí tohoto pigmentu nebyl patrný žádný spektrální projev

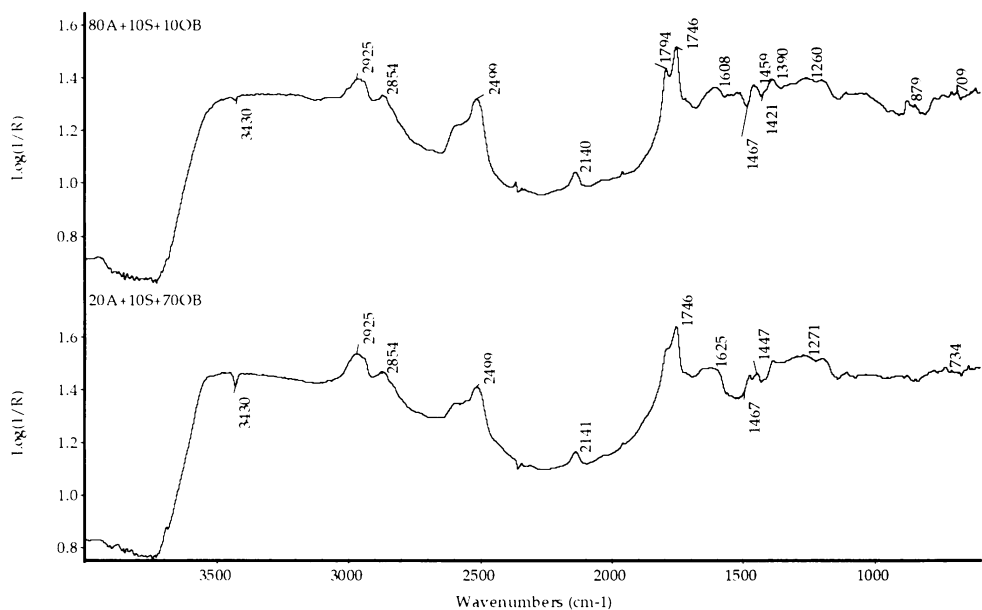
pigmentu. Všechna spektra vykazují podobnost v tom, že nedochází k výraznému nárůstu intenzity pásů s rostoucí koncentrací jednotlivých složek.



Obrázek 66 – Ramanovo spektrum olejového nátěru směsi azurit(A), smalt(S) a olovnatá běloba(OB) se stejným zastoupením pigmentů /výkon laseru 0,3 W, 512 skenů/

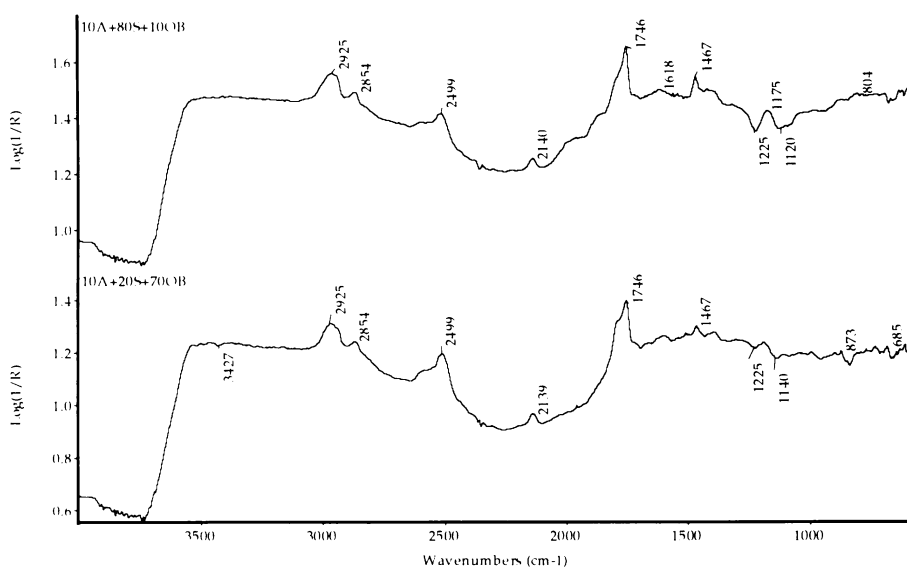
Analýza olejů infračervenou mikrospektroskopií

V olejových nátěrech s rostoucím zastoupením *azuritu* (viz obr. 67) je možné tento pigment identifikovat díky negativně orientovanému pásu OH skupiny s minimem při 3430 cm^{-1} . Přítomnost uhlíčitanové skupiny se projevuje intenzivním maximem při 2499 cm^{-1} a negativně orientovanými pásy v oblasti kolem 1450 cm^{-1} , zde ale nelze jednoznačně rozhodnout, zda se jedná o projev přítomnosti azuritu nebo *olovnaté běloby*. Přítomnost *smaltu* není možné jednoznačně určit, v oblasti mezi 750 – 1250 cm^{-1} je linie spektra nevýrazná, nejsme tedy schopni stanovit, zda některé z málo intenzivních minim či maxim je projevem křemičitanové skupiny. Poslední složkou spektra je projev *olejového pojidla*, a to dvojice pásů s maximy při 2854 a 2925 cm^{-1} , která je projevem CH_2 skupiny oleje a dále pás s maximem při 1746 cm^{-1} , který charakterizuje vazbu $\text{C}=\text{O}$.



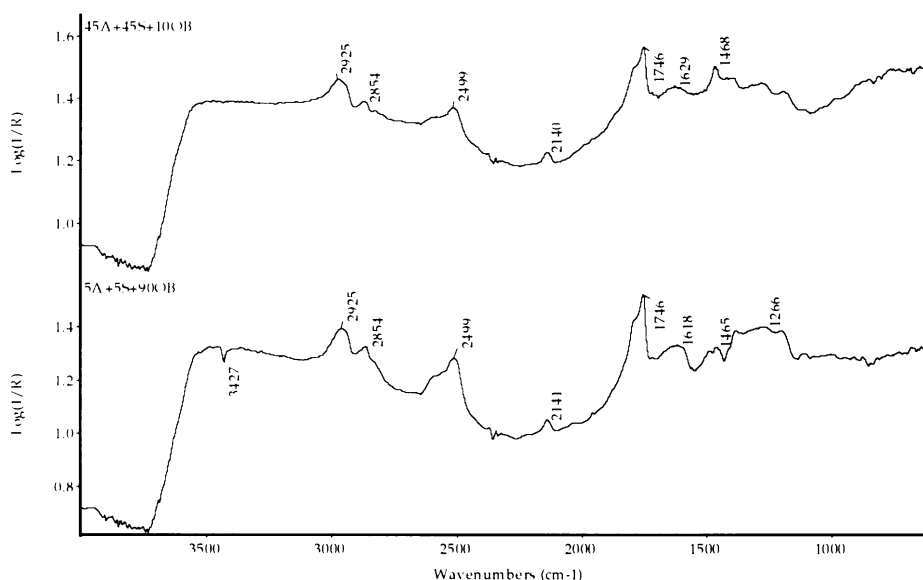
Obrázek 67 – IČ spektra olejových nátěrů směsi azurit(A), smalt(S) a olovnatá běloba(OB) se vzrůstajícím zastoupením azuritu /256 skenů/

Ve škále nátěrů se vzrůstajícím zastoupením *smaltu* (viz obr. 68) není možné tento pigment průkazně identifikovat. Rovněž přítomnost *azuritu* nelze jednoznačně určit, ve spektru je několik charakteristických pásů uhličitánové skupiny (především 2499, 1467 cm^{-1}), není možné však usoudit, který projev náleží azuritu a který naopak olovnaté bělobě. Dále se ve spektru objevuje *olejové pojidlo*, které je reprezentováno dvojicí pásů s maximy při 2854 a 2925 cm^{-1} a také pásem při 1746 cm^{-1} .



Obrázek 68 – IČ spektra olejových nátěrů směsi azurit(A), smalt(S) a olovnatá běloba(OB) se vzrůstajícím zastoupením smaltu /256 skenů/

Při stejném procentuálním zastoupení obou pigmentů (viz obr. 69) jsou projevy všech složek směsi téměř identické s předchozím případem. Ani jeden z pigmentů nelze jednoznačně určit. Shodný je i spektrální projev *olejového pojidla*. Ve spektrech se opět nijak výrazně neprojevuje nárůst či pokles koncentrací jednotlivých složek. Spektra jsou celkově málo průkazná, nejvíce se projevuje olejové pojidlo, což ale není příliš podstatné.

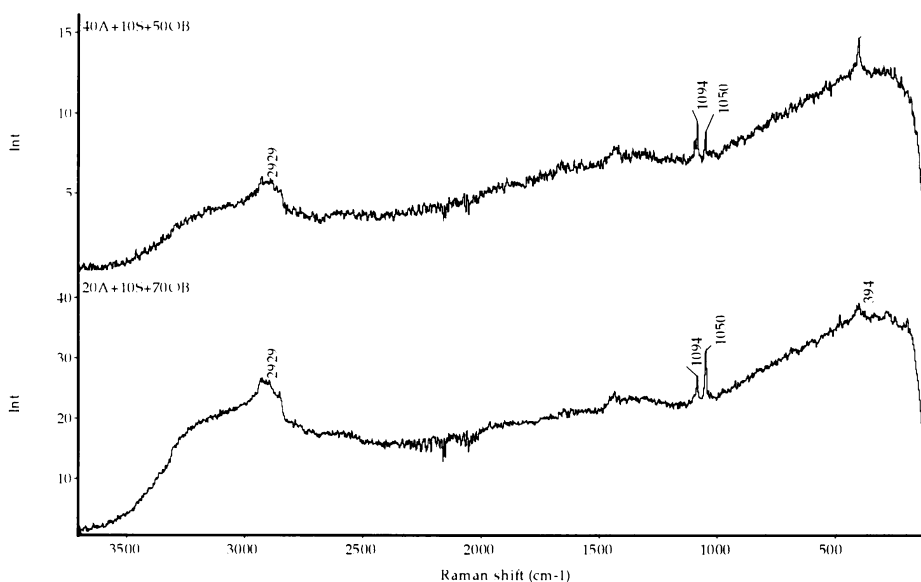


Obrázek 69 – IČ spektra olejových nátěrů směsi azuritu(A), smalt(S) a olovnatá běloba(OB) se stejným zastoupením obou pigmentů /256 skenů/

Nátěry žlutkové tempery

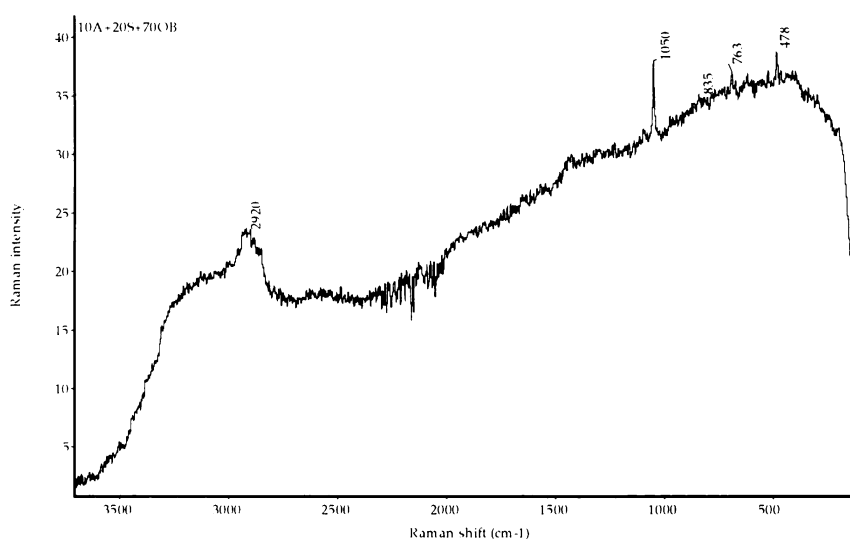
Analýza temper Ramanovou spektroskopií

Ve škále nátěrů temper se vzrůstající koncentrací *azuritu* (viz obr. 70) je možné identifikovat tento pigment již od nejnižší koncentrace na základě charakteristického pásu při 1094 cm⁻¹ a méně výrazného pásu při 394 cm⁻¹, které jsou spektrálním projevem skupiny CO₃²⁻. *Olovnatou bělobu* lze v celé škále koncentrací identifikovat na základě pásu při 1050 cm⁻¹, který je rovněž projevem skupiny CO₃²⁻. Přítomnost *vaječného žlutku* lze určit na základě strukturovaného pásu s několika maximy v oblasti 2850 – 2950 cm⁻¹, který je projevem skupin CH.



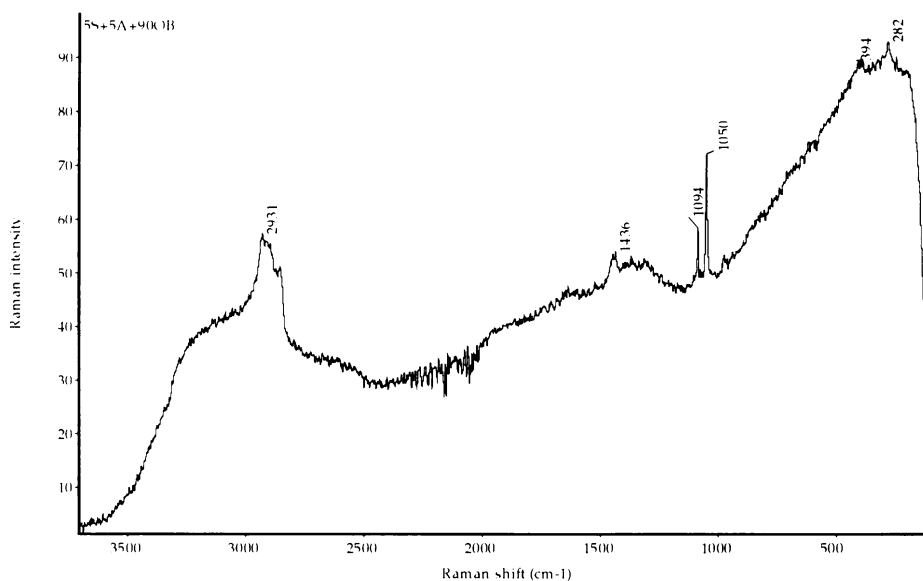
Obrázek 70 – Ramanova spektra žlutkových temper směsi azurit(A), smalt(S) a olovnatá běloba(OB) s narůstajícím zastoupením azuritu /výkon laseru 0,2 W, 512 skenů/

Ve škále směsí se vzrůstající koncentrací smaltu (viz obr. 71) se podařilo naměřit pouze dva vzorky s nejnižším zastoupením tohoto pigmentu, ostatní už vykazovaly pouze projev fluorescence. I tato dvě spektra jsou poměrně nevýrazná, zobrazené pásy málo intenzivní. Vzhledem k tomu, že ani čistý smalt nevykazuje žádné charakteristické pásy v Ramanově spektru, nelze očekávat jakýkoliv projev tohoto pigmentu ve směsi. Tento pigment tedy ve směsi identifikovat nelze. *Azurit* je zastoupen pouze z 10%, jeho spektrální projev je také dost nevýrazný, jsou však patrné pásy při 763 a 835 cm^{-1} , které jsou projevem CO_3^{2-} skupiny. *Olovnatá běloba* se projevuje výrazným pásem při 1050 cm^{-1} , *žlutkové pojivo* opět strukturovaným pásem s několika maximy v oblasti 2850 – 2950 cm^{-1} .



Obrázek 71 – Ramanovo spektrum žlutkové tempéry směsi azurit(A), smalt(S) a olovnatá běloba(OB) s vyšším zastoupením smaltu /výkon laseru 0,2 W, 512 skenů/

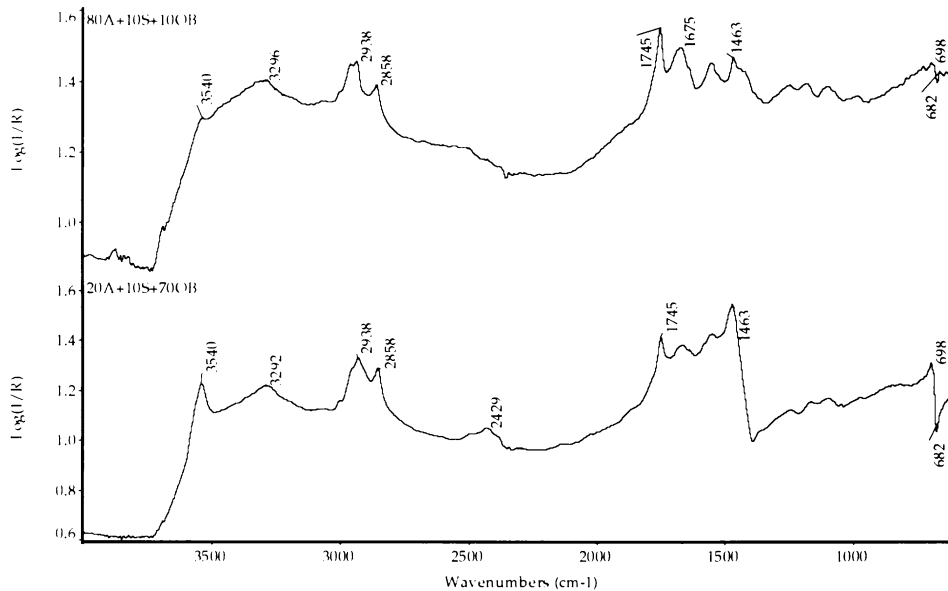
V řadě nátěrů temper se stejným procentuálním zastoupením obou pigmentů (viz obr. 72) jsme opět naměřili pouze dva vzorky s nejnižšími koncentracemi pigmentů, další koncentrace vykazovaly pouze projev fluorescence. *Azurit* i přes své nízké zastoupení vykazuje pásy s maximy při 1094 a 1436 cm^{-1} , *olovnatá běloba* se projevuje pásem při 1050 cm^{-1} , ten je však patrný pouze u nejnižších koncentrací pigmentů. *Vaječný žloutek* se projevuje opět strukturovaným pásem s několika maximy v oblasti 2850 – 2950 cm^{-1} , který je intenzivní v celé škále koncentrací.



Obrázek 72 – Ramanovo spektrum žloutkové tempery směsi azurit(A), smalt(S) a olovnatá běloba(OB) se stejným zastoupením obou pigmentů /výkon laseru 0,2 W, 512 skenů/

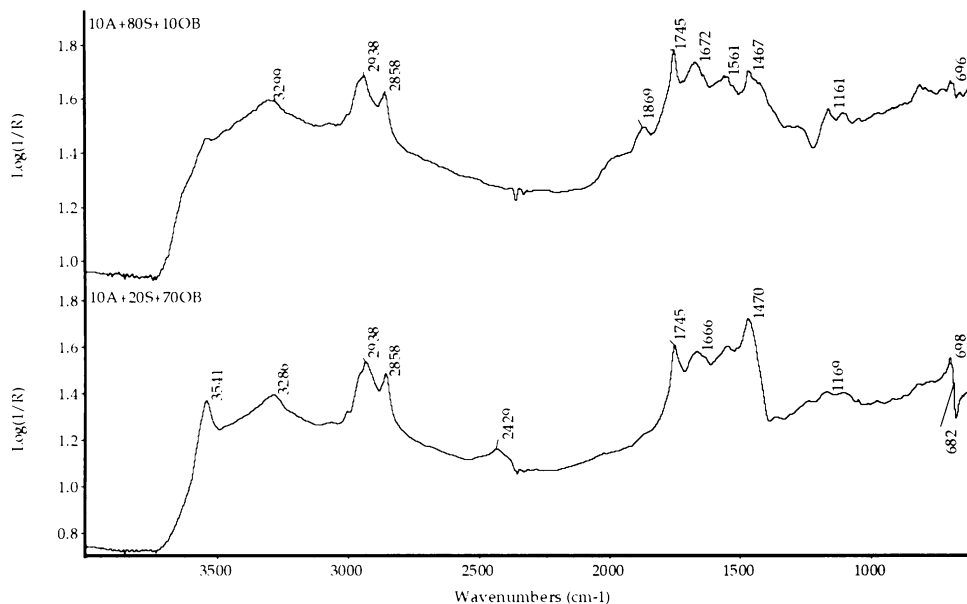
Analýza temper infračervenou mikrospektroskopií

Ve škále temperových nátěrů s rostoucí koncentrací *azuritu* (viz obr. 73) je možné tento pigment identifikovat na základě charakteristického pásu při 3292 cm^{-1} . *Smalt* opět není možné ve spektru prokazatelně stanovit. Přítomnost *olovnaté běloby* je možné stanovit na základě pásu s maximem při 3540 cm^{-1} , který náleží skupině OH a rovněž na základě negativně orientovaného pásu při 682 cm^{-1} . Pás s maximem při 2499 cm^{-1} je rovněž projevem uhličitanové skupiny, nejsme schopni ale rozhodnout, zda je projevem přítomnosti azuritu či běloby. Poslední složkou, kterou je možné ve spektru identifikovat, je *žloutkové pojivo*, které se projevuje dvojicí pásů s maximy při 2938 a 2858 cm^{-1} a ostrým pásem při 1745 cm^{-1} , který je projevem C=O skupiny.



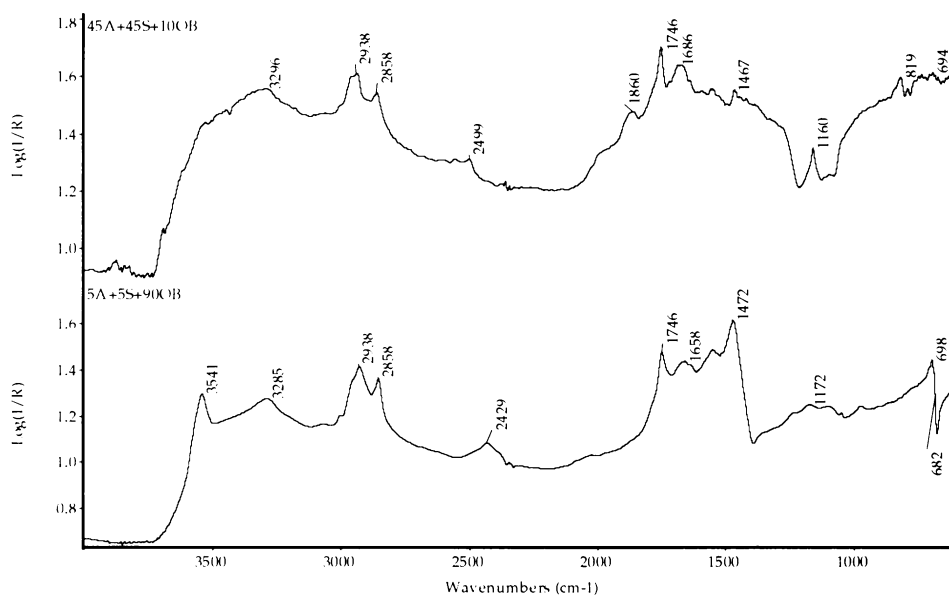
Obrázek 73 – IČ spektra žloutkové tempery směsi azurit(A), smalt(S) a olovnatá běloba(OB) s rostoucí koncentrací azuritu /256 skenů/

Ve škále nátěrů s rostoucím zastoupením *smaltu* (viz obr. 74) není možné tento pigment identifikovat. *Azurit* je vzhledem k nízké koncentraci možné identifikovat jen na základě pásu při 3296 cm^{-1} . Přítomnost *olovnaté běloby* je možné stanovit na základě pásu při 3541 cm^{-1} , *žloutkové pojivo* se projevuje dvojicí pásů s maximy při 2938 a 2858 cm^{-1} a pásem při 1745 cm^{-1} .



Obrázek 74 – IČ spektra žloutkové tempery směsi azurit(A), smalt(S) a olovnatá běloba(OB) s rostoucí koncentrací smaltu /256 skenů/

V řadě temper se stejným procentuálním zastoupením obou pigmentů (viz obr. 75) je situace analogická s předchozí sadou nátěrů. *Smalt* není možné spolehlivě identifikovat, *azurit* vykazuje maximum při 3296 cm^{-1} . Přítomnost *olovnaté běloby* je možné stanovit na základě dvou pásů s maximem při 3541 cm^{-1} , *žlutkové pojivo* se projevuje dvojicí pásů s maximy při 2938 a 2858 cm^{-1} a pásem při 1745 cm^{-1} .



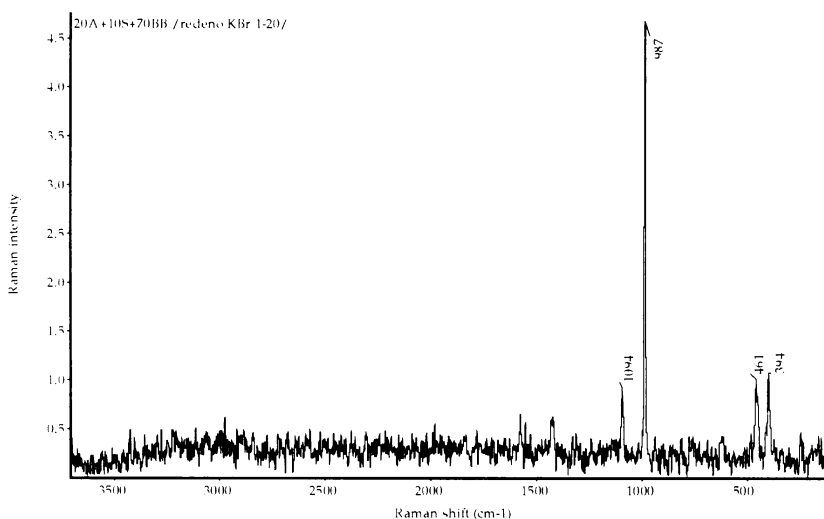
Obrázek 75 – IČ spektra žlutkové tempery směsi azurit(A), smalt(S) a olovnatá běloba(OB) při stejném zastoupení obou pigmentů /256 skenů/

4.2.2.4. Systémy směsi - Azurit + Smalt + Barytová běloba

4.2.2.4.1. Práškové vzorky

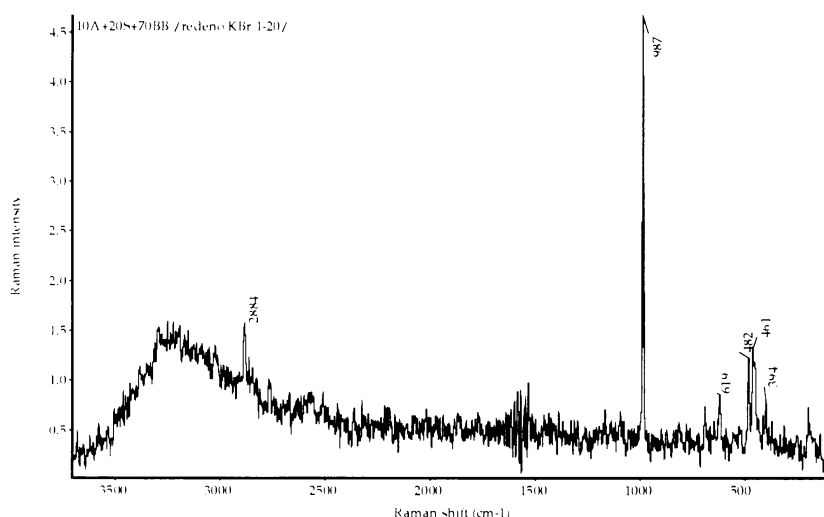
Analýza Ramanovou spektroskopií

Ve škále práškových vzorků se zvyšující se koncentrací *azuritu* (viz obr. 76) je možné již od nejnižší koncentrace identifikovat tento pigment na základě dvou charakteristických pásů s maximy při 394 a 1094 cm^{-1} , které jsou projevem CO_3^{2-} skupiny. Vedle toho se ve spektru výrazně projevuje i přítomnost *barytové běloby*, která vykazuje intenzivní pásy s maximy při 987 a 461 cm^{-1} , které ukazují na přítomnost SO_4^{2-} skupiny. Tak jako u předchozích Ramanových spekter není možné identifikovat jakékoliv projevy smaltu. V této řadě vzorků se podařilo naměřit pouze dvě první koncentrace.



Obrázek 76 – Ramanovo spektrum práškového vzorku směsi azuritu(A), smalt(S) a barytová běloba (BB) při vyšší koncentrací azuritu /výkon laseru < 0,1 W, 512 skenů, ředěno KBr 1:20/

V řadě vzorků se zvyšující se koncentrací smaltu (viz obr. 77) nedochází k žádné zásadní změně v identifikaci složek směsi. *Azurit* je možné identifikovat opět na základě pásu při 394 cm^{-1} , vedle toho se ale objevuje i pás s maximem při 2884 cm^{-1} , který je však patrný pouze při nejnižší koncentraci smaltu. *Barytová běloba* vykazuje opět intenzivní pásy s maximy při 987 a 461 cm^{-1} . Opět jsme z celé řady naměřili pouze dva první vzorky.

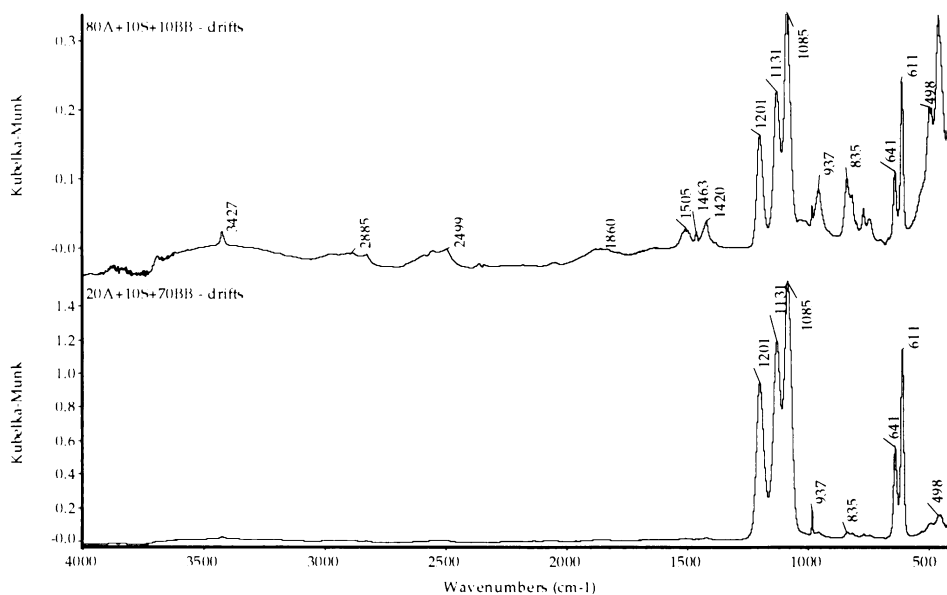


Obrázek 77 – Ramanovo spektrum práškového vzorku směsi azurit(A), smalt(S) a barytová běloba(BB) s vyšší koncentrací smaltu /výkon laseru < 0,1 W, 512 skenů, ředěno KBr 1:20/

Máme-li řadu vzorků se stejným procentuálním zastoupením obou pigmentů můžeme při nejnižší koncentraci identifikovat pouze intenzivní projev *barytové běloby* s pásy při 987 a 461 cm^{-1} . Vzorky s vyšší koncentrací pigmentů se již naměřit nepodařilo.

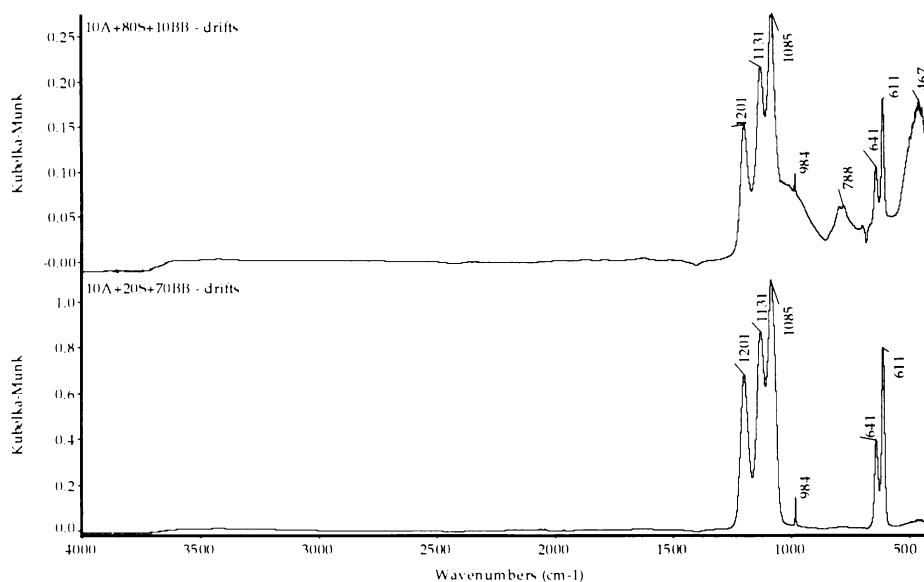
Analýza infračervenou spektroskopií – DRIFTS

V řadě vzorků s rostoucí koncentrací *azuritu* (viz obr. 78) je možné při nejnižší koncentraci tento pigment identifikovat na základě pásů při 498, 835 a 937 cm^{-1} , od koncentrace 40% nabývá na intenzitě také pás s maximem při 3427 cm^{-1} , který je projevem OH skupiny, při nejvyšší koncentraci se projevuje také pás při 2498 cm^{-1} a trojice pásů s maximy při 1420, 1463 a 1505 cm^{-1} , tyto pásy odpovídají přítomnosti CO_3^{2-} skupiny. *Smalt* se při tak nízké koncentraci vůbec neprojevuje. Přítomnost *barytové běloby* je možné dokladovat trojicí pásů s maximy při 1201, 1131 a 1085 cm^{-1} a dvojicí pásů s maximy 641 a 611 cm^{-1} , všechny tyto pásy jsou projevem skupiny SO_4^{2-} .



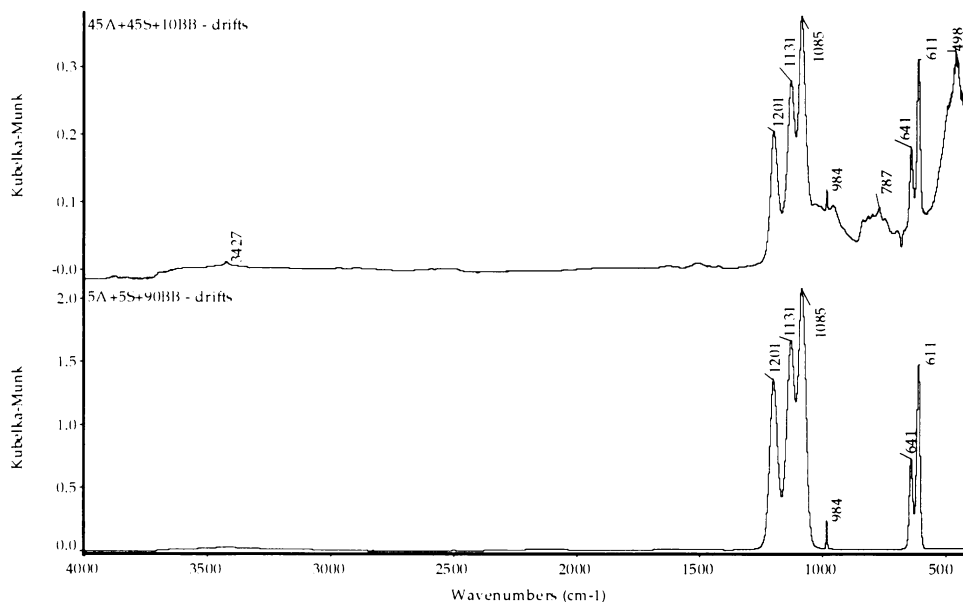
Obrázek 78 – IČ DRIFTS spektra práškových vzorků směsi azurit(A), smalt(S) a barytová běloba (BB) s rostoucí koncentrací azuritu /ředěno KBr 1:10, 256 skenů/

Ve škále vzorků s rostoucím zastoupením *smaltu* (viz obr. 79) je možné tento pigment identifikovat až od koncentrace 40%, a to díky projevu pásu s maximem při 467 cm^{-1} , od 60% se projevuje také pás při 787 cm^{-1} , oba tyto pásy charakterizují přítomnost skupiny SiO_3^{2-} . *Azurit* při tak nízké koncentraci nevykazuje žádný spektrální projev. Na přítomnost *barytové běloby* ukazuje opět trojice maxim při 1201, 1131 a 1085 cm^{-1} a dvojice maxim 641 a 611 cm^{-1} .



Obrázek 79 – IČ DRIFTS spektra práškových vzorků směsi azurit(A), smalt(S) a barytová běloba (BB) s rostoucí koncentrací smaltu /ředěno KBr 1:10, 256 skenů/

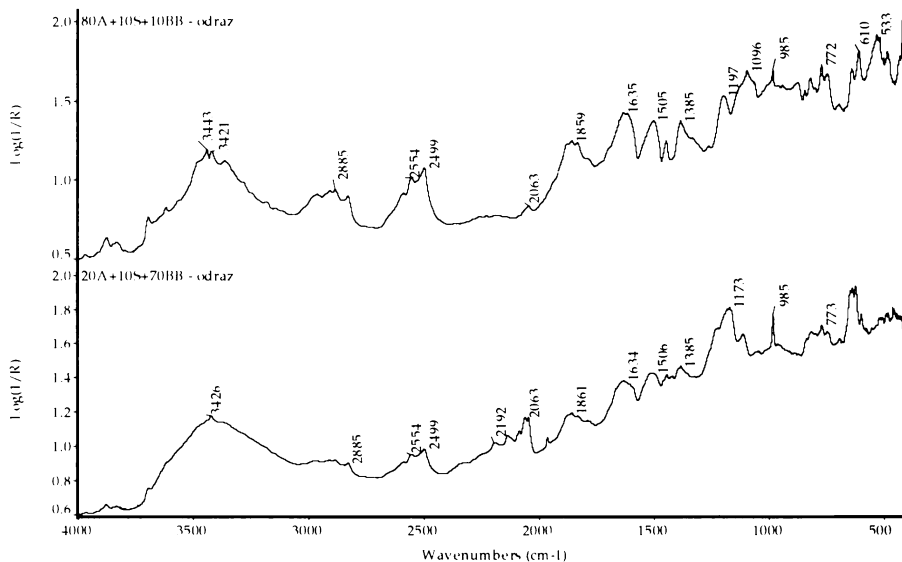
Máme-li ve vzorcích shodné zastoupení obou pigmentů (viz obr. 80), je situace následující – *azurit* i *smalt* vykazují své spektrální projevy až při nejvyšších koncentracích (45%), a to pásy s maximy při 3427 a 498 cm^{-1} pro azurit a pás při 787 cm^{-1} pro smalt. *Barytová běloba* je identifikovatelná v celé škále vzorků intenzivními maximy při 1201, 1131 a 1085 cm^{-1} a dále při 641 a 611 cm^{-1} .



Obrázek 80 – IČ DRIFTS spektra práškových vzorků směsi azurit(A), smalt(S) a barytová běloba (BB) se shodným zastoupením obou pigmentů /ředěno KBr 1:10, 256 skenů/

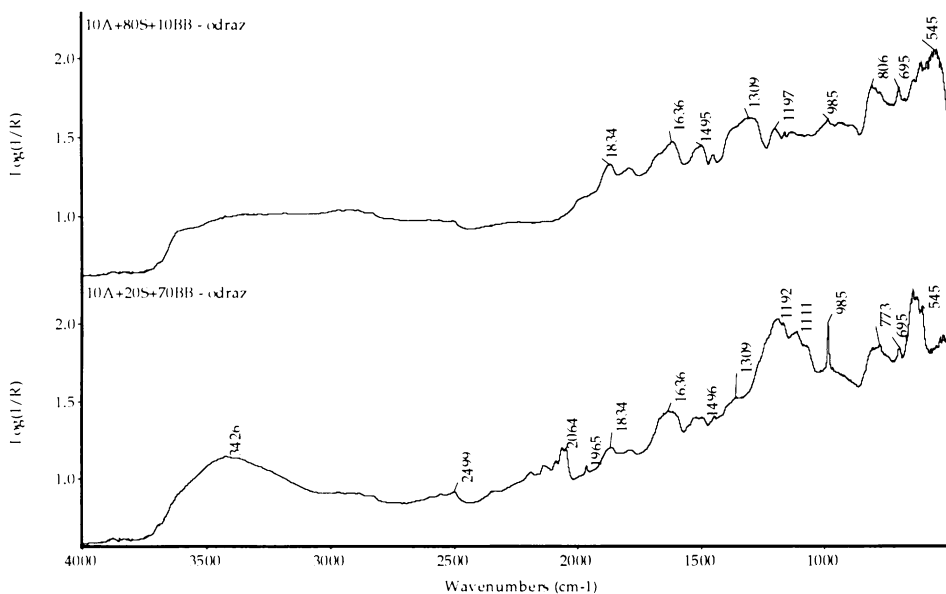
Analýza infračervenou spektroskopií – odraz

V řadě práškových vzorků se zvyšující se koncentrací *azuritu* (viz obr. 81) je možné již od nejnižší koncentrace identifikovat řadu spektrálních projevů tohoto pigmentu, a to strukturovaný pás s dvěma maximy při 3443 a 3421 cm^{-1} , který odpovídá OH skupině, pás při 2885 cm^{-1} a strukturovaný pás s maximy při 2554 a 2499 cm^{-1} , které jsou projevem přítomnosti CO_3^{2-} . *Smalt* se vzhledem ke své nízké koncentraci průkazně neprojevuje. Poslední složkou směsi je *barytová běloba*, která vykazuje tři strukturované pásy v oblasti 2192 – 2063, 1651 – 1538 a 1262 - 1122 cm^{-1} a ostrý pás s maximem při 985 cm^{-1} , které jsou spektrálním projevem skupiny SO_4^{2-} .



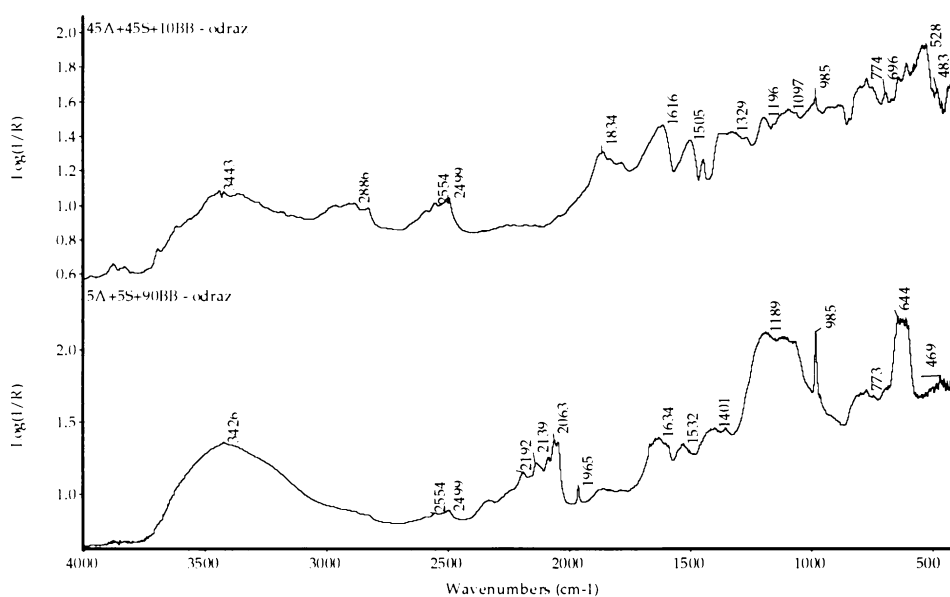
Obrázek 81 – IČ odrazová spektra práškových vzorků směsi azurit(A), smalt(S) a barytová běloba (BB) s rostoucím zastoupením azuritu /256 skenů/

V řadě vzorků s rostoucím zastoupením *smaltu* (viz obr. 82) je možné od nejnižší koncentrace identifikovat tento pigment na základě pásu při 1309 cm⁻¹. *Azurit* i přes svou nízkou koncentraci lze identifikovat na základě pásů při 1834 a 3426 cm⁻¹. Přítomnost *barytové běloby* lze určit na základě strukturovaného pásu s několika maximy v oblasti 1262 – 1122 cm⁻¹ a ostrého pásu při 985 cm⁻¹. Projevy běloby jsou patrné až od jejího 20% zastoupení.



Obrázek 82 – IČ odrazová spektra práškových vzorků směsi azurit(A), smalt(S) a barytová běloba (BB) s rostoucím zastoupením smaltu /256 skenů/

V práškových vzorcích se stejným zastoupením obou pigmentů (viz obr. 83) je možné *azurit* od nejnižší koncentrace identifikovat pomocí dvojice pásů s maximy při 2554 a 2499 cm^{-1} a další dvojice pásů s maximy při 3443 a 3421 cm^{-1} (projev OH), od koncentrace 45% přibývají ještě pásy při 1834 a 2885 cm^{-1} . *Smalt* vykazuje při nejnižší koncentraci maximum při 545 cm^{-1} a dále nevýrazný pás při 1309 cm^{-1} . *Barytová běloba* vykazuje ve všech koncentracích ostrý pás s maximem při 985 cm^{-1} , od koncentrace 30% přibývají další spektrální projevy, a to několik strukturovaných pásů s několika maximy v oblastech 2192 - 2063, 1651 - 1538, 1262 - 1122 a 649 - 629 cm^{-1} .



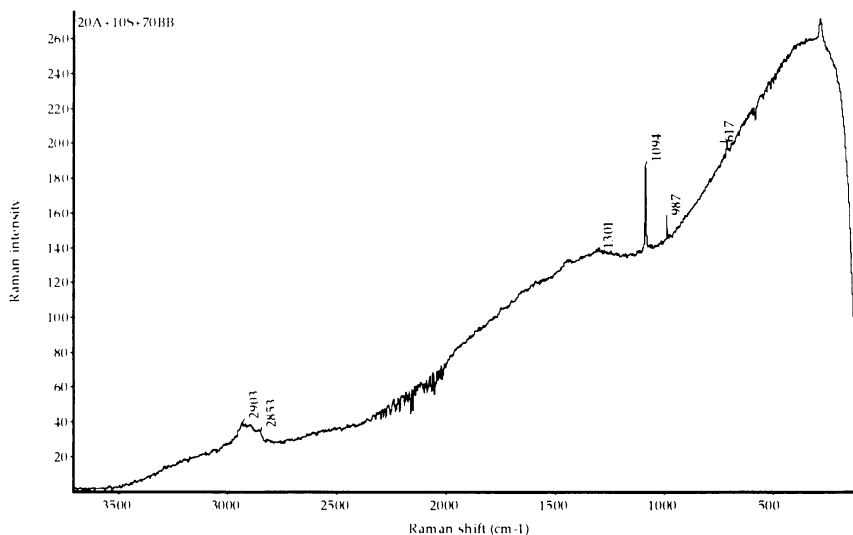
Obrázek 83 – IČ odrazová spektra vzorků směsi azurit(A), smalt(S) a barytová běloba (BB) se shodným zastoupením pigmentů /256 skenů/

4.2.2.4.2. Nátěrové vrstvy

Olejevé nátěry

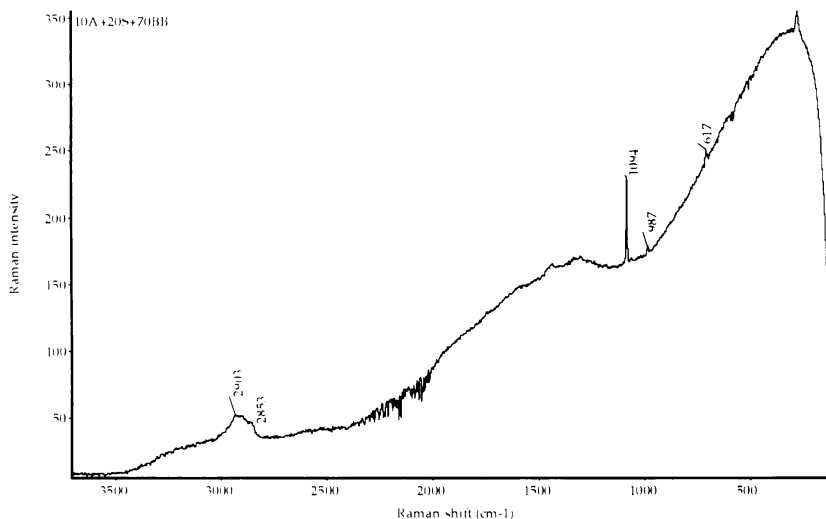
Analýza olejů Ramanovou spektroskopií

V řadě olejových nátěrů s rostoucí koncentrací *azuritu* (viz obr. 84) můžeme v celé škále koncentrací identifikovat tento pigment na základě pásu při 1094 cm^{-1} , který je spektrálním projevem skupiny CO_3^{2-} . Pás vykazuje při všech koncentracích téměř shodnou intenzitu. Na přítomnost *barytové běloby* ukazují pásy s maximy při 987 a 617 cm^{-1} , ty charakterizují projev SO_4^{2-} skupiny. Poslední složkou spektra je *olejové pojidlo* se strukturovaným pásem s maximy při 2853 a 2903 cm^{-1} , který je projevem CH_2 skupin oleje.



Obrázek 84 – Ramanovo spektrum olejového nátěru směsi azurit(A), smalt(S) a barytová běloba (BB) při vyšším zastoupení azuritu /výkon laseru 0,2W, 256 skenů/

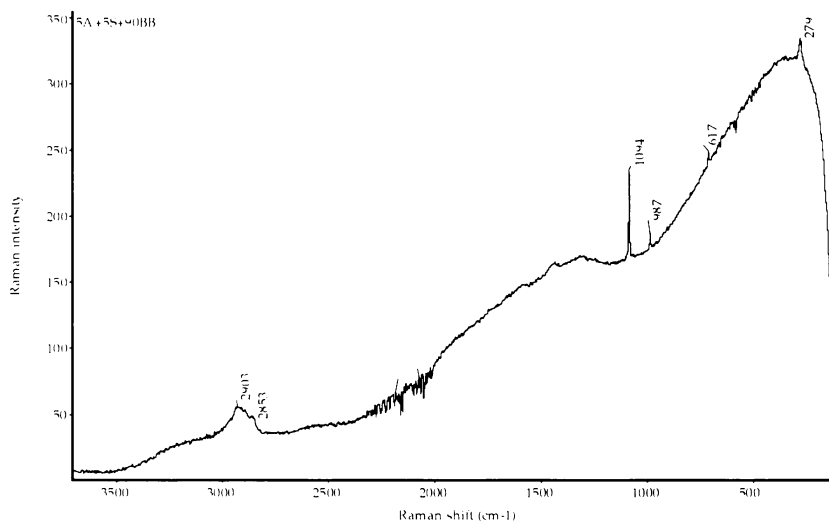
V nátěrech se vzrůstajícím zastoupením smaltu (viz obr. 85) je možné i přes nízké zastoupení identifikovat *azurit* na základě charakteristického pásu při 1094 cm^{-1} , *barytová běloba* vykazuje opět dva pásy jako v předešlé sérii spekter s maximy při 987 a 617 cm^{-1} . Poslední složkou spektra je *olejové pojidlo* se strukturovaným pásem s maximy při 2853 a 2903 cm^{-1} .



Obrázek 85 – Ramanovo spektrum olejového nátěru směsi azurit(A), smalt(S) a barytová běloba (BB) při vyšším zastoupení smaltu /výkon laseru 0,2W, 256 skenů/

Při shodném procentuálním zastoupení obou pigmentů (viz obr. 86) je možné v celé škále koncentrací identifikovat *azurit* na základě charakteristického pásu při 1094 cm^{-1} , *barytová běloba* vykazuje opět dva charakteristické pásy s maximy při 987 a 617 cm^{-1} , *olejové pojidlo* se projevuje strukturovaným pásem s maximy při 2853 a 2903 cm^{-1} .

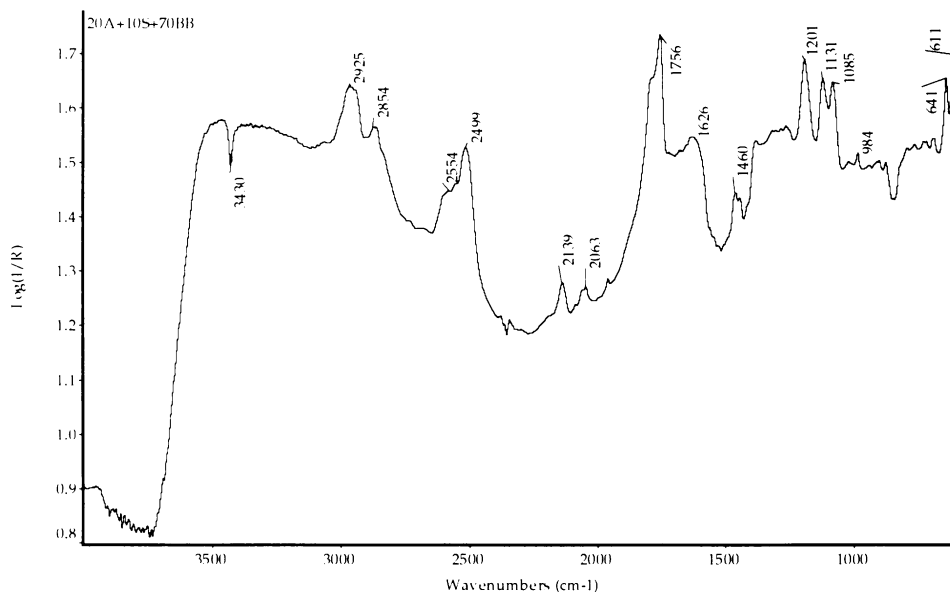
V žádném z naměřených spekter olejových nátěrů se nepodařilo identifikovat druhý z pigmentů a to smalt, jelikož ani v čisté formě nemá žádné spektrální projevy v FT-Ramanově spektru. Všechna spektra jsou, tak jako v případě olejových nátěrů směsi pigmentů s olovnatou bělobou, deformována vlivem fluorescence.



Obrázek 86 – Ramanovo spektrum olejového nátěru směsi azurit(A), smalt(S) a barytová běloba (BB) při stejném zastoupení pigmentů /výkon laseru 0,2W, 256 skenů/

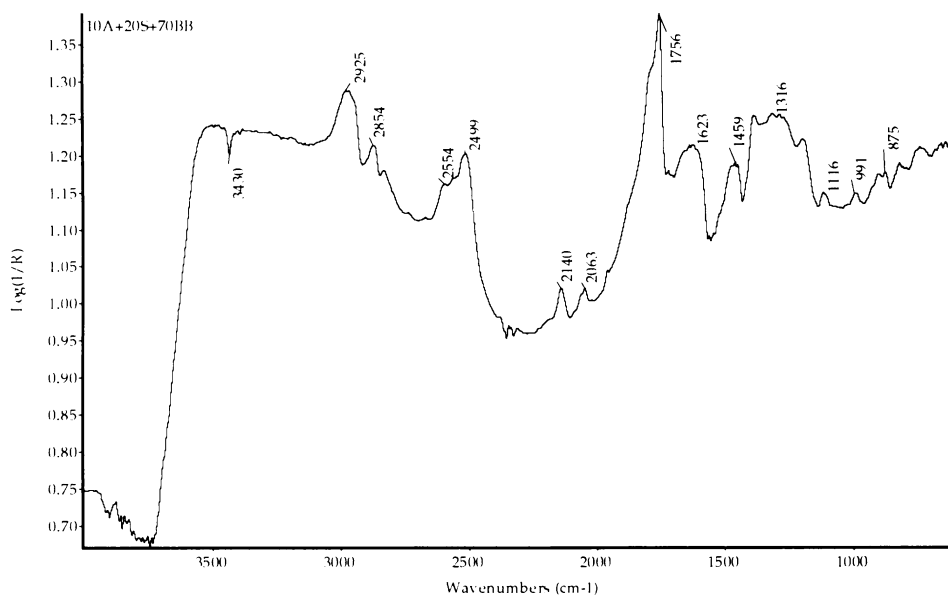
Analýza olejů infračervenou mikrospektroskopií

V řadě nátěrů s rostoucím zastoupením *azuritu* (viz obr. 87) vykazuje tento pigment charakteristické pásy již od nejnižší koncentrace, a to negativně orientovaný pás s minimem při 3430 cm^{-1} (OH skupina), dvojici pásů s maximy při 2554 a 2499 cm^{-1} , které jsou projevem přítomnosti skupiny CO_3^{2-} . Stejně jako v olejových nátěrech předchozí směsi, ani zde nelze *smalt* průkazně identifikovat. *Barytová běloba* vykazuje trojici pásů s maximy při 1201 , 1131 a 1085 cm^{-1} , dvojici pásů s maximy při 641 a 611 cm^{-1} a pás s maximem při 2063 cm^{-1} . *Olejové pojidlo* vykazuje strukturovaný pás s maximy při 2854 a 2925 cm^{-1} , který je projevem přítomnosti CH_2 skupin oleje.



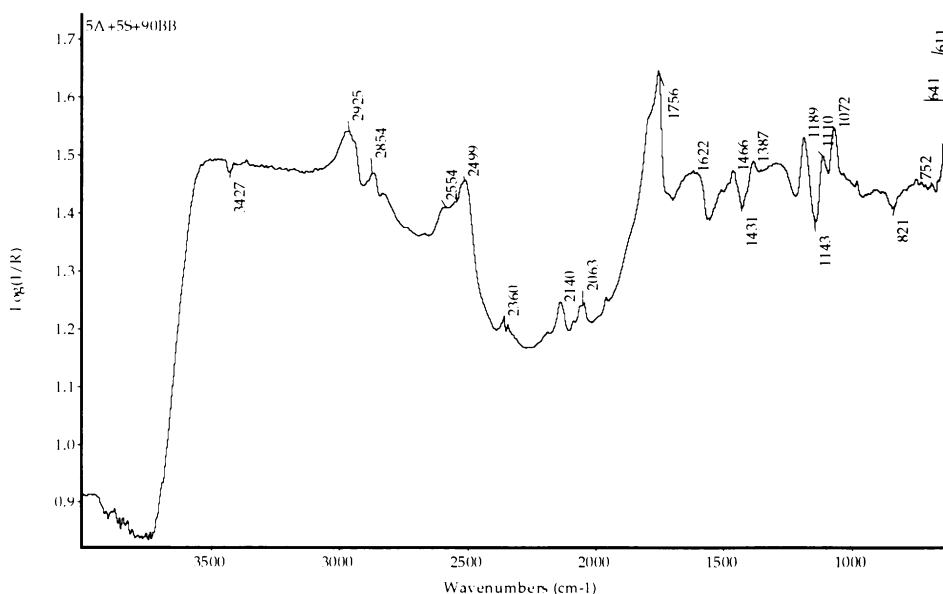
Obrázek 87 – IČ spektrum olejového nátěru směsi azurit(A), smalt(S) a barytová běloba (BB) s vyšší koncentrací azuritu /256 skenů/

Ve škále olejových nátěrů s rostoucím zastoupením *smaltu* (viz obr. 88) není možné tento pigment identifikovat. *Azurit* i přes své nízké zastoupení vykazuje negativně orientovaný pás s minimem při 3430 cm^{-1} a dvojjici pásů s maximy při 2554 a 2499 cm^{-1} . Naprosto shodné spektrální projevy jako u předešlé sady nátěrů mají i *barytová běloba* a *olejové pojidlo*.



Obrázek 88 – IČ spektrum olejového nátěru směsi azurit(A), smalt(S) a barytová běloba (BB) s vyšší koncentrací smaltu /256 skenů/

Při shodném zastoupení obou pigmentů (viz obr. 89) je situace téměř identická. *Azurit* vykazuje charakteristické pásy již od nejnižší koncentrace, a to negativně orientovaný pás s minimem při 3430 cm^{-1} a dvojicí pásů s maximy při 2554 a 2499 cm^{-1} . *Smalt* nevykazuje žádné spektrální projevy. *Barytová běloba* vykazuje pás s maximem při 2063 cm^{-1} a dvojicí pásů s maximy při 641 a 611 cm^{-1} a *olejové pojidlo* strukturovaný pás s maximy při 2854 a 2925 cm^{-1} .

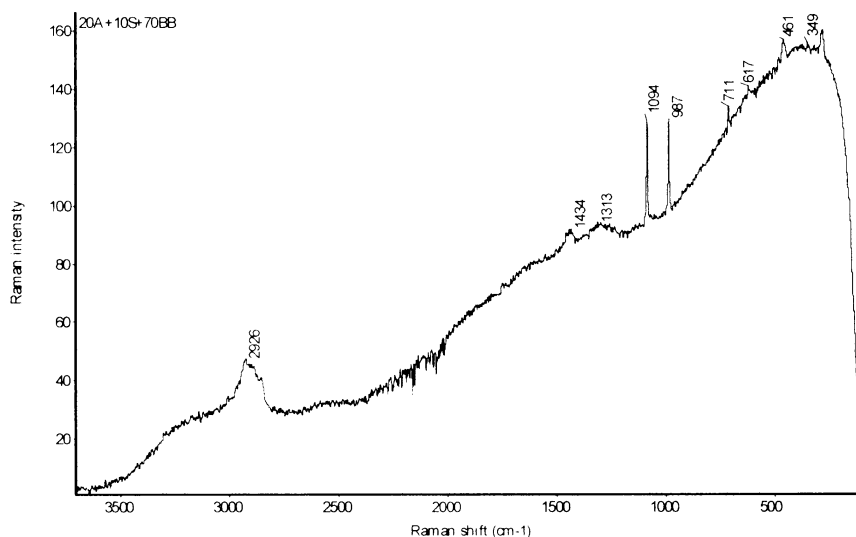


Obrázek 89 – IČ spektrum olejového nátěru směsi azurit(A), smalt(S) a barytová běloba (BB) se shodným zastoupením obou pigmentů /256 skenů/

Nátěry žlutkové tempery

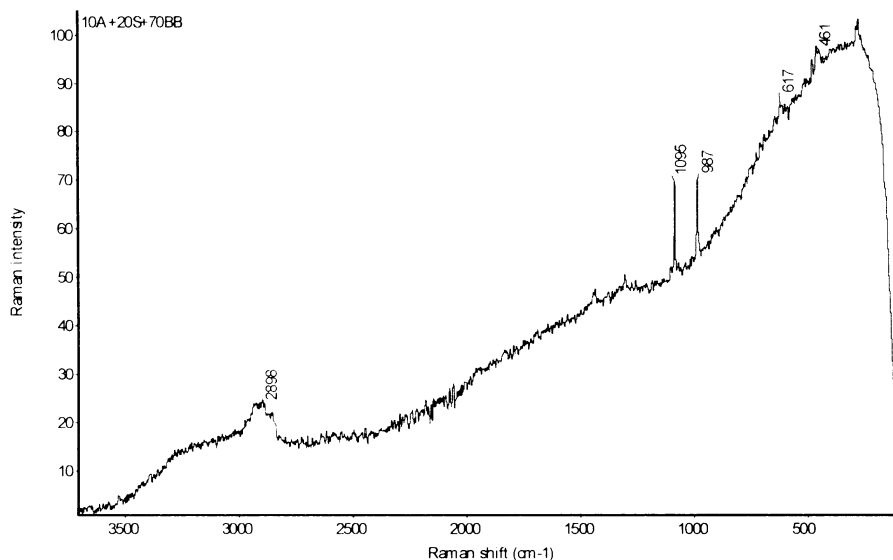
Analýza temper Ramanovou spektroskopií

V řadě žlutkových temper se zvyšující se koncentrací azuritu (viz obr. 90) se podařilo naměřit pouze dva první vzorky s nejnižšími koncentracemi tohoto pigmentu (20 a 40%). *Azurit* v těchto spektrech vykazuje pásy s maximem při 394 a 1094 cm^{-1} , tyto pásy jsou projevem přítomnosti CO_3^{2-} skupiny. *Barytová běloba* vykazuje charakteristické pásy, které jsou projevem skupiny SO_4^{2-} , a to pásy s maximy při 987 a 461 cm^{-1} . Poslední složkou ve spektru je *vaječný žloutek*, který se projevuje pásem s maximem při 2853 cm^{-1} , což je oblast výskytu CH_2 skupin.



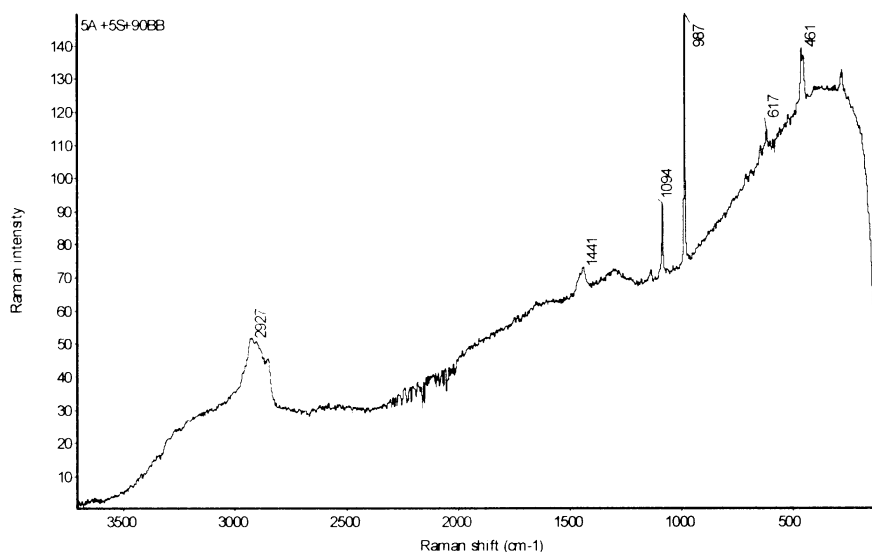
Obrázek 90 – Ramanovo spektrum žlutkové tempéry směsi azurit(A), smalt(S) a barytová běloba (BB) při vyšším zastoupení azuritu / výkon laseru 0,2 W, 256 skenů/

V řadě temper s rostoucí koncentrací smaltu (viz obr. 91) jsme opět naměřili pouze první dva vzorky. V těchto nátěrech můžeme i přes nízkou koncentraci identifikovat *azurit*, a to na základě pásu s maximem při 1094 cm⁻¹. *Barytová běloba* vykazuje charakteristické pásy s maximy při 987 a 461 cm⁻¹. Poslední složkou ve spektru je *vaječný žloutek*, který se projevuje pásem s maximem při 2853 cm⁻¹.



Obrázek 91 – Ramanovo spektrum žlutkové tempéry směsi azurit(A), smalt(S) a barytová běloba (BB) při vyšším zastoupení smaltu / výkon laseru 0,2 W, 256 skenů/

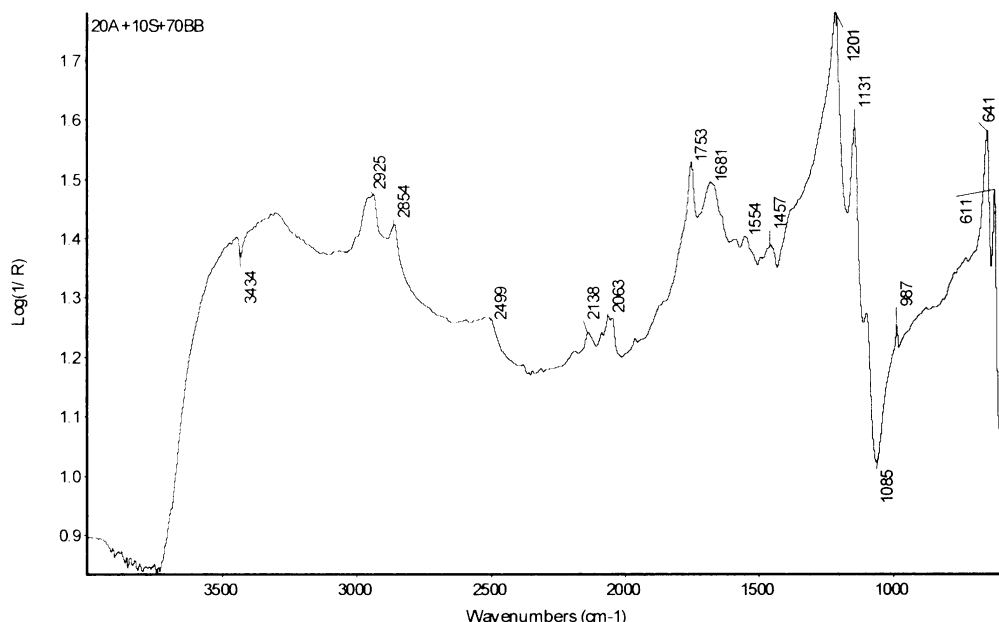
Ve škále nátěrů se stejným zastoupením obou pigmentů (viz obr. 92) se nám podařilo naměřit všechna spektra. Nejvyšší koncentrace ale vykazují silné zašumění a umožňují identifikaci pouze barytové běloby a žlutkového pojiva. Pigmenty, konkrétně pouze azurit, je možné identifikovat pouze ve dvou nejnižších koncentracích. *Azurit* vykazuje pás s maximem při 1094 cm^{-1} a dále strukturovaný pás s maximy při 1420 , 1463 a 1505 cm^{-1} . *Barytová běloba* vykazuje charakteristické pásy s maximy při 987 a 461 cm^{-1} , *vaječný žloutek* se projevuje pásem s maximem při 2853 cm^{-1} .



Obrázek 92 – Ramanovo spektrum žlutkové tempery směsi azurit(A), smalt(S) a barytová běloba (BB) při shodném zastoupení obou pigmentů /výkon laseru 0,2 W, 256 skenů/

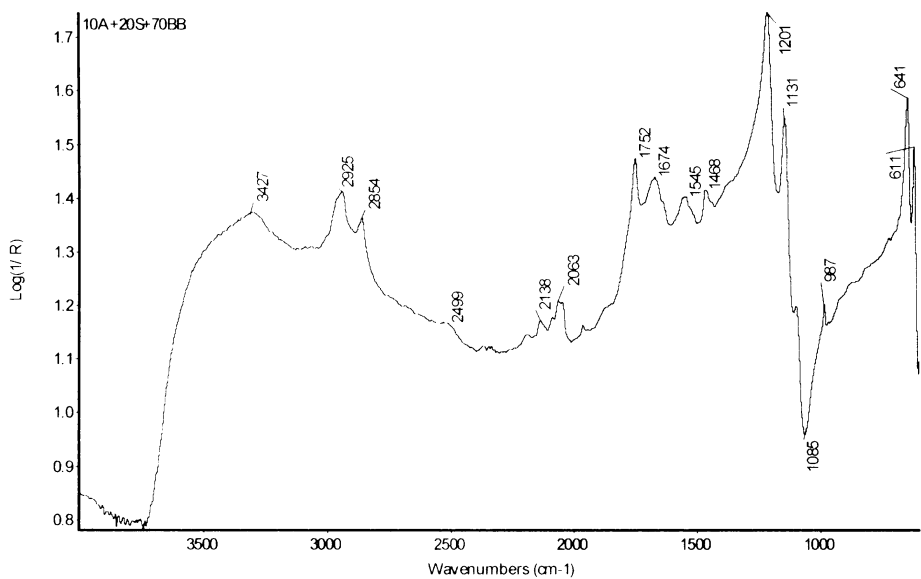
Analýza temper infračervenou mikrospektroskopií

Ve škále temperových nátěrů s rostoucí koncentrací *azuritu* (viz obr. 93) je možné tento pigment bez problému stanovit na základě dvojice pásů s maximy při 2554 a 2499 cm^{-1} , které jsou projevem přítomnosti CO_3^{2-} skupiny. *Smalt* nevykazuje žádné charakteristické projevy. Přítomnost *barytové běloby* je možné definovat na základě trojice pásů s maximy při 1201 , 1131 a 1085 cm^{-1} , dvojice pásů s maximy při 641 a 611 cm^{-1} a pásu s maximem při 2063 cm^{-1} . *Žlutkové pojidlo* vykazuje dvojici pásů s maximy při 2925 a 2853 cm^{-1} , který je projevem CH_2 skupin a dále pás s maximem při 1753 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ vazba).



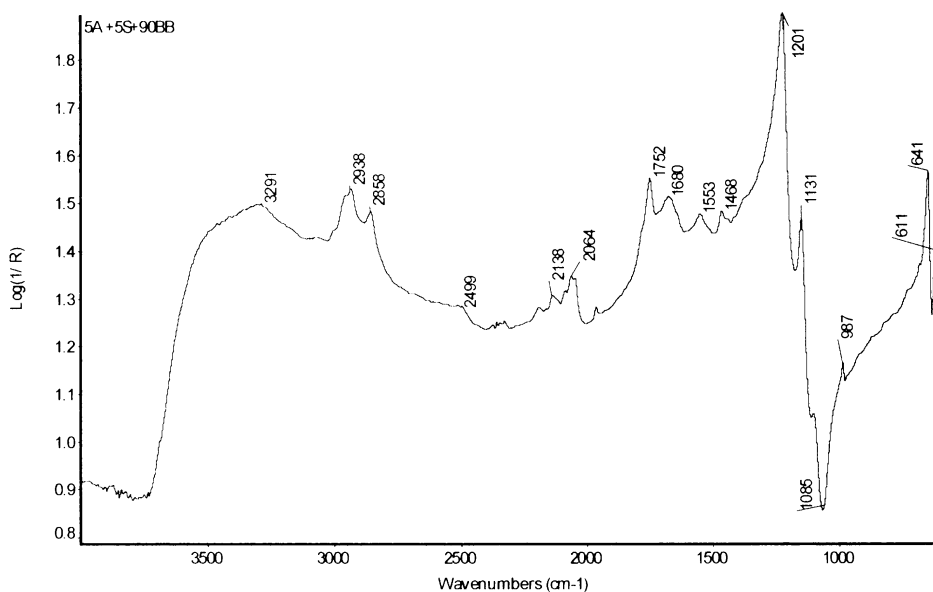
Obrázek 93 – IČ spektrum žlutkové tempéry směsi azurit(A), smalt(S) a barytová běloba (BB) s vyšší koncentrací azuritu /256 skenů/

V řadě žlutkových temper s rostoucí koncentrací *smaltu* (viz obr. 94) nelze tento pigment prokazatelně identifikovat. *Azurit* je vzhledem k nízké koncentraci možné identifikovat na základě maxima při 3427 cm^{-1} a dále na základě nepříliš průkazného shluku pásů v oblasti $1650 - 1500\text{ cm}^{-1}$. Přítomnost *barytové běloby* je možné určit díky trojici pásů s maximy při 1201 , 1131 a 1085 cm^{-1} , dvojici pásů s maximy při 641 a 611 cm^{-1} a strukturovanému pásu v oblasti $2192 - 2063\text{ cm}^{-1}$. *Žlutkové pojídlo* vykazuje dvojici pásů s maximy při 2925 a 2853 cm^{-1} a dále pás s maximem při 1752 cm^{-1} .



Obrázek 94 – IČ spektrum žlutkové tempéry směsi azurit(A), smalt(S) a barytová běloba (BB) s vyšší koncentrací smaltu /256 skenů/

Pokud máme sadu temper se stejným procentuálním zastoupením pigmentů (viz obr. 95), je situace téměř analogická s předchozím měřením. *Azurit* vykazuje jediný projev až od koncentrace 15%, a to dvojici pásů s maximy při 2554 a 2499 cm^{-1} . Přítomnost *barytové běloby* je možné určit na základě trojice pásů s maximy při 1201, 1131 a 1085 cm^{-1} , dvojice pásů s maximy při 641 a 611 cm^{-1} a strukturovaného pásu v oblasti 2192 – 2063 cm^{-1} . *Žlutkové pojídlo* vykazuje dvojici pásů s maximy při 2925 a 2853 cm^{-1} a dále pás s maximem při 1752 cm^{-1} .



Obrázek 95 – IČ spektrum žlutkové tempéry směsi azurit(A), smalt(S) a barytová běloba (BB) při shodném zastoupení obou pigmentů /256 skenů/

4.3. Reálné vzorky

Na základě získaných poznatků z analýzy pojených i nepojených směsí modrých pigmentů jsme provedli analýzu dvou konkrétních reálných vzorků. Oba vzorky pocházely z fondu Akademické laboratoře materiálového průzkumu malířských děl (ALMA) u Akademie výtvarných umění v Praze. Vzorek M0134-2b byl odebrán z klenby kaple sv. Anny od Ignáce Oderlického z r.1746 v kostele sv. M. Magdaleny v Horním Městě u Rýmařova, vzorek M0228-7 pochází z malby na papíře z 19. století s názvem 100 ptáků, která se nachází na Státním zámku Kynžvart. Fotografie zmíněných uměleckých děl jsou součástí přílohy 2.

Restaurátoři již provedli analýzu jednotlivých vrstev několika technikami používaných v laboratořích Ústavu anorganické chemie AVČR v Řeži a AVU v Praze - elektronovou mikroskopií a mikroanalýzu, práškovou rentgenovou difrakční analýzu atd. My jsme tyto

techniky doplnili o mikrospektroskopické měření disperzní Ramanovou spektroskopií a FTIR mikrospektroskopií.

Nábrus M0134-2b

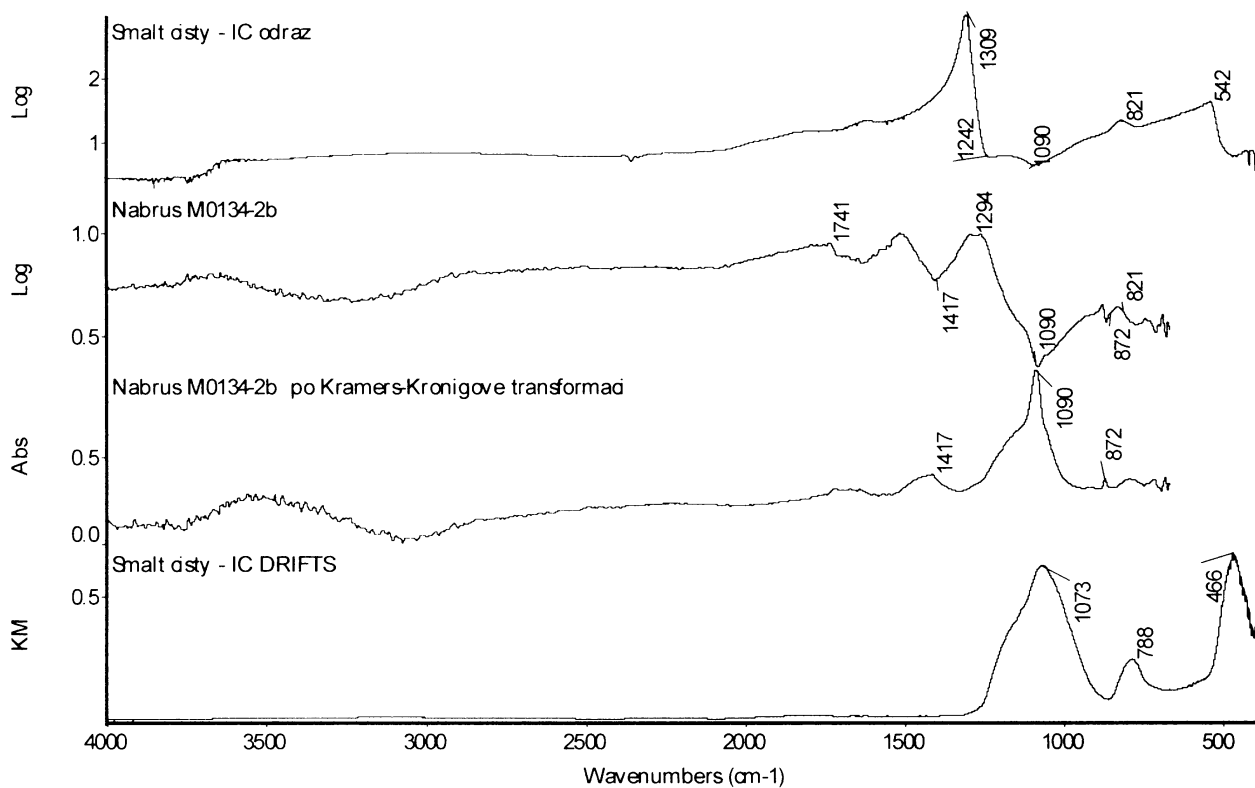


Obrázek 96 – reálný nábrus M0134-2b - klenba kaple sv. Anny od Ignáce Oderlického z r.1746 v kostele sv. M. Magdaleny v Horním Městě u Rýmařova (200x zvětšeno).
(foto archiv AVU)

Byla provedena analýza modré vrstvy nábrusu (viz obr. 96) jak infračervenou mikrospektroskopií, tak mikroRamanovou spektroskopií.

V odrazovém spektru (viz obr. 97) jsme identifikovali intenzivní pás s maximem při 1090 cm^{-1} , který je typickým projevem křemičitanové skupiny smaltu. V odrazovém spektru čistého pigmentu je tento pás negativně orientován, v DRIFTS spektru je mírně posunut k nižším vlnočtům (1073 cm^{-1}). Pro přítomnost smaltu dále svědčí pás při 821 cm^{-1} , který je patrný v odrazovém spektru neředěného smaltu a v DRIFTS spektru je opět posunut k nižším vlnočtům. Ve spektru jsou dále patrné projevy uhličitanové složky (minimum v oblasti $1300 - 1500\text{ cm}^{-1}$). Pás s maximem při 1741 cm^{-1} , který je projevem valenčních vibrací C=O, svědčí o přítomnosti organického pojiva.

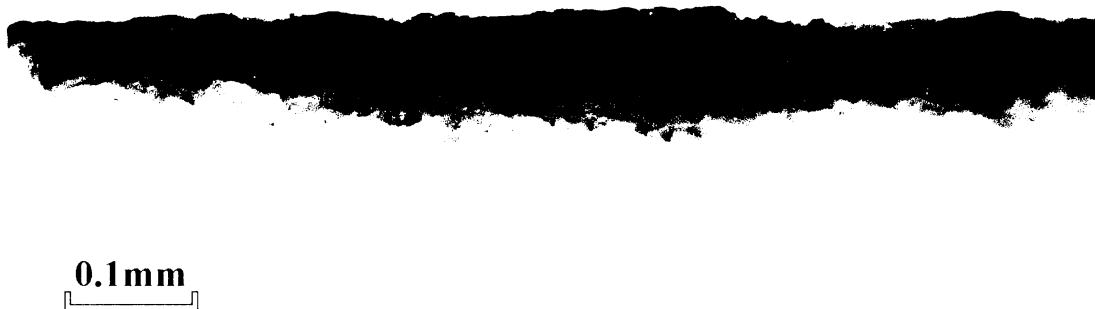
Spektrum bylo rovněž upraveno pomocí Kramers Kronigova algoritmu, čímž se získalo spektrum porovnatelné s DRIFTS spektrem.



Obrázek 97 – Mikro FTIR spektra modré vrstvy nábrusu M0134-2b

Provedli jsme rovněž pokus proměřit modrou vrstvu disperzní Ramanovou spektroskopií s excitací laserem při 785 nm, vlivem fluorescence se však nepodařilo získat kvalitní záznam spektra.

Nábrus M0228-7

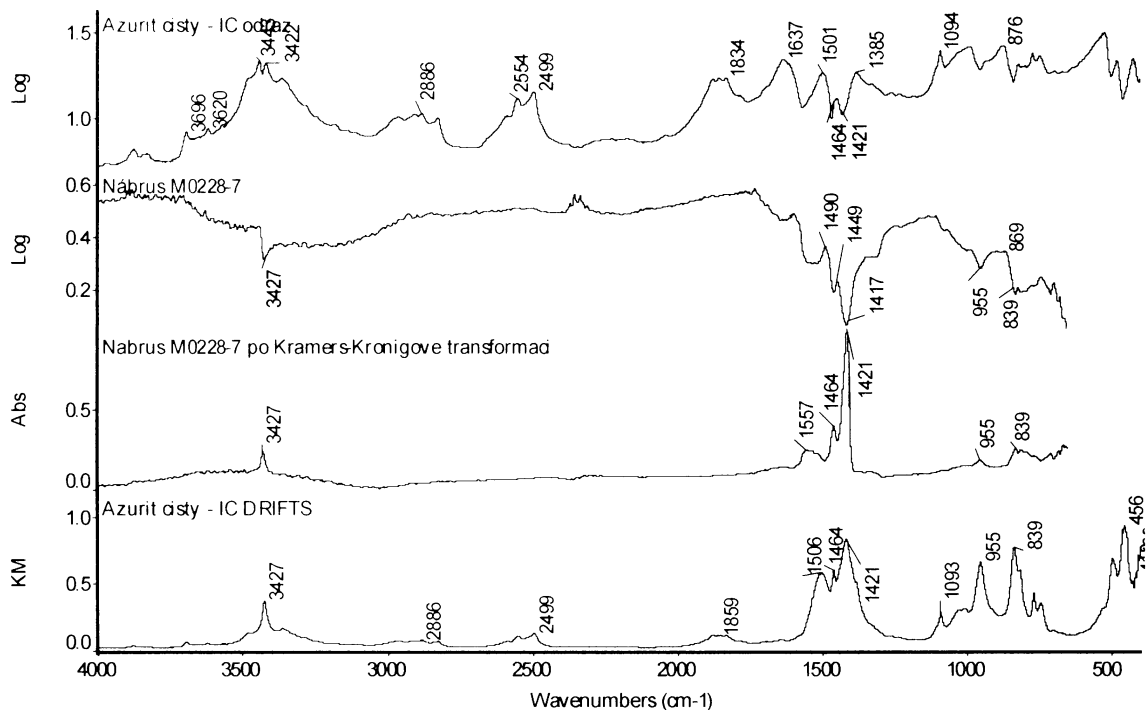


Obrázek 98 – reálný nábrus M0228-7 - 100 ptáků, 19. stol. malba na papíře, Státní zámek Kynžvart (200x zvětšeno).
(foto archiv AVU)

Opět jsme provedli analýzu modré vrstvy nábrusu (viz obr. 98) oběma výše zmíněnými metodami.

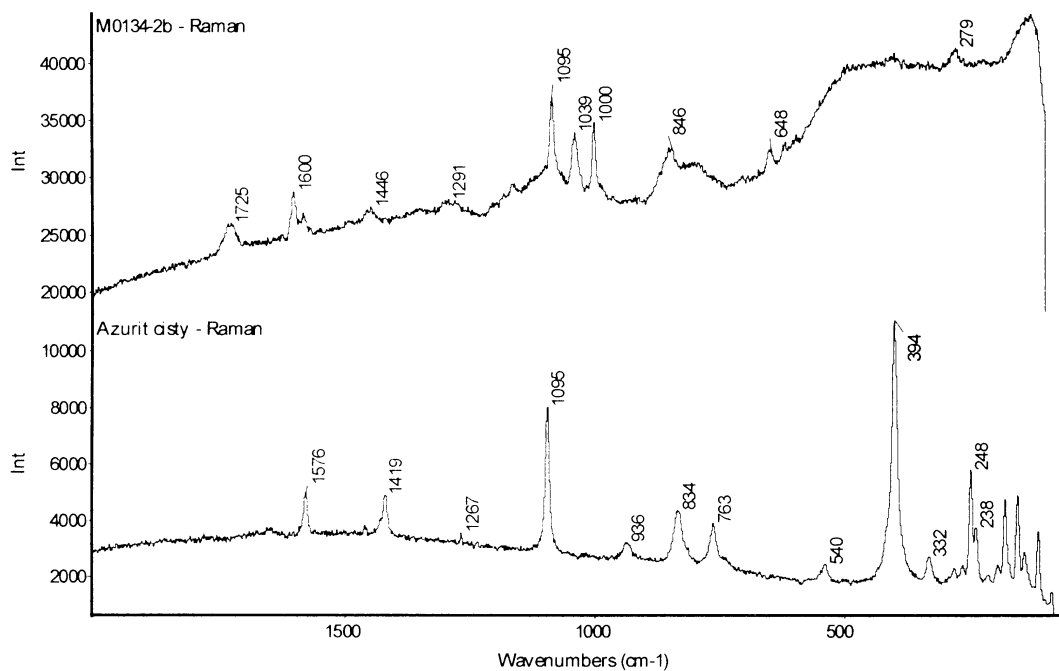
V odrazovém spektru (viz obr. 99) jsme identifikovali hned několik intenzivních pásů, které prokazatelně patří azuritu. Jedná se o dvojici pásů s a maximy při 1421 a 1467 cm^{-1} , které jsou typickým projevem uhličitanové skupiny azuritu. Dále je ve spektru patrný pás s maximem při 3427 cm^{-1} , který je projevem OH skupiny azuritu. Posledními pásy typickými pro tento pigment, jsou maxima při 839 a 955 cm^{-1} . Měření bylo provedeno přes obě vrstvy různě intenzivní modré barvy. Na základě získaných záznamů se jedná o dvě vrstvy stejného pigmentu, v našem případě azuritu, a to v různých koncentracích.

Opět byla provedena Kramers Kronigova transformace.



Obrázek 99 - Mikro FTIR spektra modré vrstvy nábrusu M0228-7

V Ramanově spektru (viz obr. 100) jsou dobře patrné charakteristické pásy azuritu, což potvrzuje naše předešlé zjištění. Ve spektru můžeme identifikovat dva velmi intenzivní pásy s maximy při 1095 a 400 cm⁻¹, které jsou typickým projevem CO₃²⁻ skupin azuritu. Pro tento pigment je také charakteristická trojice méně intenzivních pásů v oblasti 750 – 950 cm⁻¹, zde konkrétně maxima při 763, 834 a 936 cm⁻¹.



Obrázek 100 – MikroRamanovo spektrum modré vrstvy nábrusu M0228-7

5. ZÁVĚR

Jedním z cílů této diplomové práce bylo rozšíření knihovny FTIR a FT-Ramanových spekter. Knihovnu spekter jsme celkem rozšířili o 127 spekter – 15 Ramanových spekter čistých pigmentů, 16 DRIFTS, 16 odrazových a 16 Ramanových spekter směsí pigmentů s bělobami, dále o 64 spekter modelových nátěrů – 32 Ramanových spekter a 32 mikro FTIR spekter. Spektra byla zařazena do jednotlivých částí knihovny podle použité techniky měření.

Dále jsme v rámci diplomové práce provedli analýzu čtyř směsí vybraných modrých pigmentů v různých koncentračních poměrech, a to jak v práškovém stavu, tak v podobě olejového nátěru a žloutkové tempery. Pro analýzu směsí jsme použili dvě spektroskopické techniky – Ramanovu a reflexní infračervenou spektroskopii.

Jako první jsme se zabývali směsí **indiga, pruské modři a běloby**.

Indigo lze oběma metodami identifikovat v celé škále koncentrací (5-90%). Pruskou modř můžeme identifikovat reflexní infračervenou spektroskopií v celém rozsahu, v Ramanově oblasti ji lze identifikovat až od koncentrace 15%. Olovnatá běloba nevykazuje ani v IČ, ani v Ramanově spektru žádné charakteristické pásy, naopak barytovou bělobu je možné identifikovat oběma metodami v celém rozsahu koncentrací.

Pruskou modř lze v **olejovém nátěru** v Ramanově spektru identifikovat pouze v rozsahu koncentrací 10 – 20%. V IČ oblasti je možné identifikovat tento pigment v celém rozsahu koncentrací (5 – 80%). Indigo lze v olejové směsi oběma metodami identifikovat v celé škále koncentrací. Obě běloby lze identifikovat oběma metodami ve všech nátěrech.

Ve žloutkové tempeře můžeme pruskou modř identifikovat Ramanovou spektroskopií v rozsahu 20 – 45%. V IČ oblasti ji lze určit v celém koncentračním rozsahu. Indigo, stejně tak oba typy bělob lze identifikovat oběma technikami ve všech nátěrech.

Další studovanou směsí byla kombinace **azuritu, smaltu a běloby**.

Azurit lze v Ramanově spektru identifikovat do koncentrace 45%, vyšší koncentrace se nám z důvodu deformace spektra vlivem termální emise naměřit nepodařilo. V IČ spektru je možné tento pigment identifikovat v celé škále koncentrací. Smalt lze identifikovat v IČ spektru, v Ramanově spektru ho nelze vůbec identifikovat.

Azurit v **olejovém nátěru** lze v Ramanově i IČ spektru identifikovat ve všech naměřených vzorcích. Smalt nelze průkazně stanovit ani v IČ oblasti, ani v Ramanově spektru.

Ve žloutkové tempeře je situace analogická s olejovým nátěrem.

Ve všech naměřených nátěrových vrstvách, jak u oleje, tak u žloutkové tempéry, je velmi dobře patrný i projev olejového pojiva a vaječného žloutku, jejichž intenzita není nijak ovlivněna koncentrací pigmentů.

Na základě těchto pozorování lze tedy konstatovat, že indigo je zcela „bezproblémový“ pigment, který lze bezpečně identifikovat v jakékoliv koncentraci, jak v práškové formě, tak i v nátěrové vrstvě. K jeho analýze lze použít obě studované techniky. Stanovení pruské modři je již poněkud složitější. V Ramanově spektru je stanovení tohoto pigmentu omezené, tuto metodu lze použít pouze na velmi úzký rozsah koncentrací. Proto je pro stanovení pigmentu vhodnější IČ spektroskopie.

Azurit lze průkazně identifikovat v celém rozsahu koncentrací IČ spektroskopií, v Ramanově oblasti je tato identifikace omezena koncentračním rozpětím 5 – 40%. Je překvapivé, že toto omezení neplatí pro nátěrové vrstvy, jak v oleji, tak v tempeře je možné tento pigment identifikovat v celém koncentračním rozsahu. Naopak pro průkaznou identifikaci smaltu, zvláště v nátěrových vrstvách, není ani jedna ze studovaných technik vhodná.

Na závěr jsme využili takto získané poznatky a zkušenosti při analýze dvou reálných nábrusů z fondu restaurátorské dílny AVU v Praze, které obsahovaly některé z výše zkoumaných pigmentů. V prvním vzorku se nám podařilo určit přítomnost smaltu (křemičitanové skupiny) a uhličitanů pouze na základě výsledků z IČ spektroskopie. Druhý vzorek vykazoval spektrální projevy azuritu, který bylo možné průkazně identifikovat jak IČ, tak Ramanovou spektroskopií.

6. POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Šimůnková, Bayerová: Pigmenty, STOP 1999.
- [2] J. Baleka: Modř barva mezi barvami, Academia 1999.
- [3] Schweppe H. (1997) Indigo and Wood. – In.: Fitzhugh E.W. (editor), *Artist's pigments*, vol.3, str. 81 – 108, National gallery of Art, Washington, 1997.
- [4] Berrie B.H.: Prussian blue. In.: *Artist's pigments, A handbook of Their History and Characteristic*. Volume 3. Fitzhugh E.W. (ed). New York: Oxford University Press, p. 191 – 217, 1997.
- [5] V. Karpenko: Barvy z polí i z moře, *Věda, technika a my* 10, 2002.
- [6] D. Hradil, J. Hradilová: Minerály starých obrazů, *Vesmír* 07, 2002.
- [7] Ray Smith - *Encyklopedie výtvarných technik a materiálů*, Slovart, 2000.
- [8] Introduction to Raman Spectroscopy, *Thermo Nicolet Corporation*, Madison 2002.
- [9] C.Coupry, *Analisis* 28, 39 – 46, 2000.
- [10] B.Schrader (editor), *Infrared and Raman Spectroscopy* str. 155 - 162, VCH Publishers, Weinheim 1995.
- [11] I.R.Lewis, H.G.M.Edwards (editoři), *Handbook of Raman Spectroscopy*, Practical spectroscopy series volume 28 str. 21 – 23, Marcel Dekker, Inc., New zork 2001.
- [12] Omnic version 6.0a, *Thermo Nicolet Corporation*, Madison, WI, USA, 2001.
- [13] Čermáková, L.; Němcová, I.: *Spektrometrické metody v analytické chemii*. Praha, Státní pedagogické nakladatelství Praha 1987 .
- [14] Marešová, J.: *Diplomová práce – Analýza pojiv v obrazech a polychromovaných plastikách*. Praha, 2003.
- [15] J.Davy, The collected works of Sir Humphrey Davy, Smith, Elder and Co, London 1840
- [16] P.L.Lang, Ch.D.Keefers a kolektiv, *Microchemical Journal* 74, 33 – 46, 2003.
- [17] H.G.M.Edwards, *Spectroscopy* 17(2), 16 – 40, 2002.
- [18] F.Cariat, S.Bruni, *Cem. Analysis* Vol. 155, 255 – 278, 2000.
- [19] L.Burgio, R.J.H.Clark, *Spectrochim Acta Part A* 57, 1491 – 1521, 2001.
- [20] G.Burrafato, M.Calabrese, *Journal of Raman Spectroscopy*, 35(10), 879 – 886, 2004.
- [21] M.Bouchard, D.C.Smith, *Spectrochim Acta Part A* 59, 2247 – 2266, 2003.
- [22] P.Vandenabeele, L.Moens, *Analyst* 128, 187 – 193, 2003.
- [23] I.T.Shadi, B.Z Chowdhry, M.J Snowden, R.Withnall, *Spectrochim Acta Part A* 59, 2213 – 2220, 2003.

- [24] S.Daniilia, D.Bikiaris, L.Burgia, P.Gavala, R.J.H.Clark, T.Chryssoulakis, *J. Raman Spectrosc.* 33: (10), 807 – 814, 2002.
- [25] A.Perardi, L.Appolonia, *Analytica Chimica Acta*, 480(2), 317 – 325, 2003.
- [26] S.Bruni, F.Cariati, *Applied Spectroscopy*, 56(7), 827 – 833, 2002.
- [27] C.Coupry, A.Lautié, M.Revault, J.Duflho, *J. Raman Spectrosc.* Vol. 25, 89 – 94, 1994.
- [28] M.Bicchieri, M.Nardone a kolektiv, *Spectrochimica Acta Part B* 56, 915 – 922, 2001.
- [29] P.Vandenabeele, L.Moens, Proc. *SPIE* Vol. 4098, 232 – 240, 2000.
- [30] D.Bersani, G.Antonioli, P.P.Lottici, A.Casoli, *Spectrochim Acta Part A* 59, 2409 - 2417, 2004.
- [31] J.L.Mortimore, L.R.Marshall, M.J.Almond, P.Hollins, W.Matthews, *Spectrochim Acta Part A* 60, 1179 – 1188, 2004.
- [32] K.Castro, P.Vandenabeele, *Spectrochimica Acta Part A*, 61A(10), 2357 – 2363, 2005.
- [33] K.Castro, M.D.Rodriguez-Laso, *Journal of Raman Spectroscopy*, 33(1), 17 – 25, 2002.
- [34] W.D.Mazzella, P.Buzzini, *Forensic Science International*, 152(2-3), 241 – 247, 2005.
- [35] T.D.Chaplin, R.J.H.Clark, *Anal. Che.*, 77(11), 3611 – 3622, 2005.
- [36] C.Coupry, *Analisis* 28, 39 – 46, 2000.
- [37] F.Perez, *Practical Spectroscopy*, 28, 835 – 862, 2001.
- [38] M.R. Derrick,.: Infrared Microspectroscopy in the Analysis of Cultural Artifacts. IN.: *Practical Guide to Infrared Microspectroscopy*. Volume 19. Humecki H.J. (ed.). New York, p. 287 – 322, 1995.
- [39] E.H. Van't Hul-Ehrnreich: Infrared microspectroscopy for the analysis of old paintings materials, *Studies in Conservation*, 15. 175, 1970.
- [40] J.Tsang; R.Cunningham: Some improvements in the study of cross-sections, *Journal of the American Institute for Conservation*, 30(2): 163, 1992..
- [41] S. Bruni; F. Cariati; F. Casadio; L. Toniolo: *Vibr. Spectrosc.* 20(15), 1999.
- [42] P. L. Lang; Ch. D. Keefer; J. C. Juenemann; K. V. Tran: *Microchemi. J.* 74(33), 2003.
- [43] M.Odlyha, *Termochimica Acta* 269/270, 705 – 727, 1995.
- [44] D. Bougeard; K. S. Smirnov; E. Geidel : *J. Phys. Chem. B.* 104, 9210, 2000.
- [45] M. Horák; D. Papoušek: Infračervená spektra a struktura molekul, *Akademia*, s. 639 – 642, 1976.
- [46] Y. M. Weng; R. H. Weng; Ch. Y. Tzeng; W. Chen: *Appl. Spectrosc.* 57(413), 2003.
- [47] M. L. S. Aluequerque; I. Guedes; P. Alcantara; S. G. C. Moreira: *Vibr. Spectroscopy*. 33(127), 2003.

[48] A. Drake; K. More: *Internet J. Vibr. Spectroscopy*. 2(2), 15, 2004.

[49] G. Çakmak; I. Togan; C. Uguz; F. Severcan: *Appl. Spectrosc.* 57, 835, 2003.

PŘÍLOHA 1 – abecední seznam čistých látek a směsí přidaných do „Knihovny Ramanových a infračervených spekter uměleckých materiálů

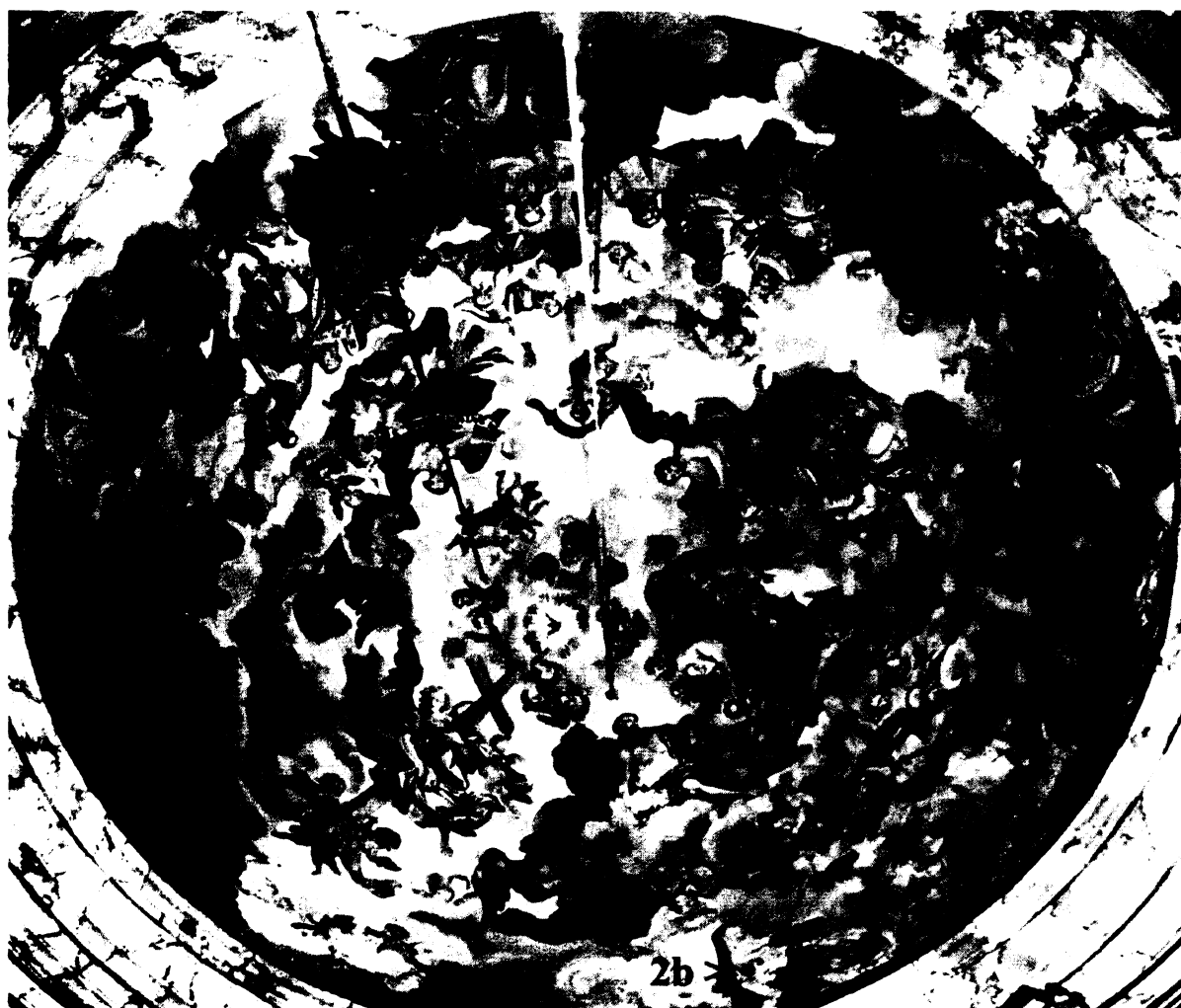
1. Auripigment
2. Azurit
3. Baryt + galenit
4. Francouzský okr joles 40030
5. Lapis lazuli 10540
6. Mramor 4250
7. Neapolská žlut'
8. Nepojená směs: 20%I + 10% PM + 70%OB (Raman, DRIFTS, odraz)
9. Nepojená směs: 80%I + 10% PM + 10%OB (Raman, DRIFTS, odraz)
10. Nepojená směs: 10%I + 20% PM + 70%OB (Raman, DRIFTS, odraz)
11. Nepojená směs: 10%I + 80% PM + 10%OB (Raman, DRIFTS, odraz)
12. Nepojená směs: 20%I + 10% PM + 70%BB (Raman, DRIFTS, odraz)
13. Nepojená směs: 80%I + 10% PM + 10%BB (Raman, DRIFTS, odraz)
14. Nepojená směs: 10%I + 20% PM + 70%BB (Raman, DRIFTS, odraz)
15. Nepojená směs: 10%I + 80% PM + 10%BB (Raman, DRIFTS, odraz)
16. Nepojená směs: 20%A + 10% S + 70%OB (Raman, DRIFTS, odraz)
17. Nepojená směs: 80%A + 10% S + 10%OB (Raman, DRIFTS, odraz)
18. Nepojená směs: 10%A + 20% S + 70%OB (Raman, DRIFTS, odraz)
19. Nepojená směs: 10%A + 80% S + 10%OB (Raman, DRIFTS, odraz)
20. Nepojená směs: 20%A + 10% S + 70%BB (Raman, DRIFTS, odraz)
21. Nepojená směs: 80%A + 10% S + 10%BB (Raman, DRIFTS, odraz)
22. Nepojená směs: 10%A + 20% S + 70%BB (Raman, DRIFTS, odraz)
23. Nepojená směs: 10%A + 80% S + 10%BB (Raman, DRIFTS, odraz)
24. Okr Dobříč
25. Olejové nátěry: 20%I + 10% PM + 70%OB (Raman, mikro IČ)
26. Olejové nátěry: 80%I + 10% PM + 10%OB (Raman, mikro IČ)
27. Olejové nátěry: 10%I + 20% PM + 70%OB (Raman, mikro IČ)
28. Olejové nátěry: 10%I + 80% PM + 10%OB (Raman, mikro IČ)

29. Olejové nátěry: 20%I + 10% PM + 70%BB (Raman, mikro IČ)
30. Olejové nátěry: 80%I + 10% PM + 10%BB (Raman, mikro IČ)
31. Olejové nátěry: 10%I + 20% PM + 70%BB (Raman, mikro IČ)
32. Olejové nátěry: 10%I + 80% PM + 10%BB (Raman, mikro IČ)
33. Olejové nátěry: 20%A + 10% S + 70%OB (Raman, mikro IČ)
34. Olejové nátěry: 80%A + 10% S + 10%OB (Raman, mikro IČ)
35. Olejové nátěry: 10%A + 20% S + 70%OB (Raman, mikro IČ)
36. Olejové nátěry: 10%A + 80% S + 10%OB (Raman, mikro IČ)
37. Olejové nátěry: 20%A + 10% S + 70%BB (Raman, mikro IČ)
38. Olejové nátěry: 80%A + 10% S + 10%BB (Raman, mikro IČ)
39. Olejové nátěry: 10%A + 20% S + 70%BB (Raman, mikro IČ)
40. Olejové nátěry: 10%A + 80% S + 10%BB (Raman, mikro IČ)
41. Olovnato – cíničitá žlut' 10100
42. Olovnato – cíničitá žlut' II. 10120
43. Síran hlinito – draselný
44. Světlý okr kyperský
45. Žloutková tempera: 20%I + 10% PM + 70%OB (Raman, mikro IČ)
46. Žloutková tempera: 80%I + 10% PM + 10%OB (Raman, mikro IČ)
47. Žloutková tempera: 10%I + 20% PM + 70%OB (Raman, mikro IČ)
48. Žloutková tempera: 10%I + 80% PM + 10%OB (Raman, mikro IČ)
49. Žloutková tempera: 20%I + 10% PM + 70%BB (Raman, mikro IČ)
50. Žloutková tempera: 80%I + 10% PM + 10%BB (Raman, mikro IČ)
51. Žloutková tempera: 10%I + 20% PM + 70%BB (Raman, mikro IČ)
52. Žloutková tempera: 10%I + 80% PM + 10%BB (Raman, mikro IČ)
53. Žloutková tempera: 20%A + 10% S + 70%OB (Raman, mikro IČ)
54. Žloutková tempera: 80%A + 10% S + 10%OB (Raman, mikro IČ)
55. Žloutková tempera: 10%A + 20% S + 70%OB (Raman, mikro IČ)
56. Žloutková tempera: 10%A + 80% S + 10%OB (Raman, mikro IČ)
57. Žloutková tempera: 20%A + 10% S + 70%BB (Raman, mikro IČ)
58. Žloutková tempera: 80%A + 10% S + 10%BB (Raman, mikro IČ)
59. Žloutková tempera: 10%A + 20% S + 70%BB (Raman, mikro IČ)

PŘÍLOHA 2 – fotografie analyzovaných uměleckých děl



100 ptáků, 19. stol. malba na papíře, Státní zámek Kynžvart – z těla modrého ptáka byl odebrán vzorek M0228-7



Klenba kaple sv. Anny od Ignáce Oderlického z r.1746, nástěnná malba, kostel sv. M. Magdaleny v Horním Městě u Rýmařova – z místa označeného 2b byl odebrán vzorek

M0134-2b