

Jméno a příjmení diplomanta: Mgr. Štěpánka Kučková
Oponent: Ing. Miroslava Novotná, CSc.

Posudek disertační práce:

Oponentní posudek disertační práce Mgr. Štěpánky Kučkové na tema “Analýsa pigmentů a pojiv v barevné vrstvě uměleckých děl”

Barevná vrstva uměleckých děl je složitý vícesložkový systém. Jeho analýza je pak komplikovaným problémem, který je řešitelný pouze kombinací několika analytických metod. Hlavním hlediskem je pak vedle snahy získat absolutní složení barevné vrstvy i účelnost analýzy a v neposlední řadě i její cena. Z těchto důvodů je nutno mít k dispozici poměrně variabilní komplex analytických metod, neinvazivních i destruktivních, které jsou vohlemy podle požadavků zadavatele analýzy. Proto je autorkou zvolené téma disertační práce velmi vhodně volené a aktuální.

Předložená práce je rozdělena do dvou zcela nezávislých částí, tj. části hodnotící metodu GC-MS pro analýzu terpenoidních pryskyřičných pojiv a část využívající kombinaci infračervené spektroskopie a MALDI-TOF MS metody pro analýzu pigmentů a barviv v barevné vrstvě. Bohužel práce postrádá jasně definovaný cíl, a tak zůstává pouze volným spojením informací a neposkytuje jasný metodický návod pro využití výše uvedených metod v praxi.

Kapitola “Vliv anorganických pigmentů na identifikaci a stárnutí diterpenních a triterpenních pryskyřičných pojiv používaných v uměleckých dílech” se soustředila na srovnání dat získaných analýzou nestárnutých a stárnutých modelových vzorků. Poměrně krátká úvodní kapitola bohužel přehled o současném stavu řešené problematiky, a to jak z hlediska analytického, tak z hlediska historického. Autorka sice cituje poměrně rozsáhlý soubor prací, avšak neuvádí informaci o historických způsobech přípravy pryskyřičných pojiv, které spočívaly v tepelné úpravě, v dodávání aditiv, modifikujících mechanické vlastnosti pryskyřice, její stálost a pod. Tyto předúpravy pak výrazně měnily původní složení pryskyřice, souvisely se ztrátou těžavějších podílů a ve svých důsledcích v upravené pryskyřici zpomalovaly oxidační procesy. V předložené práci by pak modelace vzorků podle těchto postupů pravděpodobně více přiblížila výsledky reálným podmínkám.

Experimentální část poskytuje dostatečné množství údajů pro opakování experimentu. V tomto kontextu pak není zřejmé, proč jsou uvedena infračervená spektra 6 druhů pryskyřic na str. 4, a to bez popisu pásů a jejich interpretace. Potom věta: na str. 2 : “... ani FTIR není vhodnou metodou k identifikaci pryskyřic, protože jejich spektra jsou si natolik podobná, že nelze rozlišit.....” je nepravdivá. I při prvním pohledu na zmenšená a neinterpretovaná spektra je patrné, že zejména ve spektrální oblasti $1800 - 1650 \text{ cm}^{-1}$, tj. oblasti absorpčních pásů odpovídajících vibracím vazby C=O jsou výrazné rozdíly, které jsou běžně k identifikaci typu pryskyřice využívány.

Kapitola “Výsledky a diskuse” přehledně zpracovává získaná data. Data jsou uspořádána logicky a kriticky vyhodnocena.

K této část mám následující dotazy a připomínky:

- Urychlené stárnutí vzorků bylo provedeno při $20 - 25^\circ\text{C}$. Pryskyřice byla většinou v historických recepturách upravována tepelně. Proč nebyla mezi podmínky stárnutí zařazena i tepelná degradace?
- Proč nebyla zkoumána i možnost identifikace pryskyřic ve směsi s látkami (pojivy), se kterými byla běžně kombinována, např. vysychavými oleji nebo kličem?

- Diterpenoidní i triterpenoidní kyseliny vykazují komplexační schopnost s kationty kovů. Tato komplexační schopnost výrazně ovlivňuje intenzitu signálu při analýze plynovou chromatografií. Proč nebyl zkoumán vliv koncentrace pigmentu na úspěšnost analýzy, případně vliv několika různých pigmentů? Pokud byl zjištěn výrazný vliv Cu na vznik oxidačních produktů v případě měďenky, lze tuto zkušenost zobecnit i na ostatní měďnaté pigmenty či barviva? Zde by bylo vhodné analyzovat i např. směs pryskyřice s měďnatým resinátem, který je sám komplexem Cu a vícesytných organických kyselin.
- Získaná chromatografická data jsou statisticky zpracována. Bylo kromě 3 měření vyhodnoceno i měření vzorků pryskyřic různého původu, nebo se tyto statistické údaje týkají vždy pouze vzorku stejného původu? Lze předpokládat, že vzorky různého původu se budou lišit v poměru zkoumaných složek?

V kapitole “Závěr” 1. části nalezneme přehlednou rekapitulaci získaných poznatků a jejich shrnutí. Avšak toto shrnutí postrádá kritickou polemiku z údajů již publikovanými. Plynová chromatografie je analytická metoda, která se běžně využívá pro identifikaci pryskyřic. Proto by bylo vhodné důsledně zobecnit získané poznatky.

V textu lze najít jen velmi málo překlepů a gramatických chyb, je nutno ocenit pečlivou grafickou úpravu diplomové práce. K textu mám však několik připomínek. Pro chemickou terminologii bych navrhovala obvyklé pojmenování kyselin (na místo chybných překladů anglických textů), např. pimarová místo pimariková, sandarakopimarová místo sandarakopimariková, terpenoidní pryskyřice místo terpenní a pod.

Část 2 pod názvem „Analýza červených a modrých barviv a pigmentů obsažených v barevných vrstvách uměleckých děl“ se zaměřila na srovnání či kombinaci infračervené spektroskopie a MALDI-TOF MS metody při identifikaci vybraných modrých barviv a pigmentů: pruská modř, indigo a měďnatý ftalocyanin, a organických červených barviv.

V úvodu definuje doktorandka cíl své práce. Zde mám jedinou připomínku. Na str. 34 uvádí: zkvalitnění infračervených spekter získaných z povrchu barevných vrstev ... výběrem nejlepší techniky měření..... Proč tedy byly využity pouze 2 varianty difúzně reflektanční spektroskopie a ne metoda mikro ATR, která zcela odstraní deformace absorpčních pásů ?

Experimentální část je dostatečně podrobná a poskytuje všechny důležité informace. Mám jedinou připomínku. Mikrotomové řezy vyžadují důkladné prosycení vzorku zalévací pryskyřicí. Jinak dochází při řezu k jejich drobení. Díky této skutečnosti jsou pak v mnoha případech nevhodné k analýze FT IR spektroskopii v důsledku kontaminace vzorku zalévacím materiálem. Jak bylo zjištěno, že v tomto případě není zalévací pryskyřice v tenkém řezu přítomna. Další dotaz se týká popisu metody ODRAZ, která nedostatečně definuje rozdíl mezi ní a DRIFTS měřením na FT IR mikrospektrometru. Především ve velikosti analyzované plochy vzorku, v úhlu dopadu záření na povrch vzorku, typu využitého detektoru a pod.

K výsledkům a diskusi mám několik doplňujících dotazů:

- Jaké byly analyzované plochy v případě FT IR analýzy? Tento údaj je nutný vzhledem k hodnocení nejnižší koncentrace barviva zjištěného ve vzorku.
- Interpretace absorpčních pásů ve spektrální oblasti 1950 – 2250 cm^{-1} při identifikaci síranu barnatého (str. 55) je problematická. Jde o absorpční pás vody (krystalové) ve vzorku síranu, který koinciduje s vlhkostí ve vzduchu, s celkovou vlhkostí vzorku, s krystalovou vodou dalších složek směsi (např. uhličitánů, kamence a pod).

- Nestabilita barevného odstínu po ozáření UV zářením je běžně známý projev analyzovaných barviv.
- Jak bylo potvrzeno (viz. str. 61) , že neexistence píku 212 m/z ve MS spektru pruské modře je důsledek destrukce komplexu laserovým svazkem?
- Z jakého důvodu nebyl k identifikaci organických červených barviv využito absorpční pás ve spektrální oblasti 1590- 1540 cm^{-1} , který odpovídá vazbě C=O ve skupině COO^- , a je jasně patrný ve všech spektrech na obr. 27 str. 67 ?
- Jak je u vrstevnatých nábrusů či tenkých řezů zajistěno, že nedochází při analýze tenké vrstvy metodou MALDI –TOF MS ke kontaminaci vedlejší vrstvou? Jaká je nejtenčí vrstva, již je možno touto metodou analyzovat?

Kapitola „Závěr“ shrnuje získaná data. Byla by vhodnější větší přehlednost textu a vyzdvižení metodických poznatků. Je nutno ocenit aplikaci uvedených analytických metod na reálné vzorky, jejichž složení se kombinací poznatků podařilo interpretovat.

Text má velmi dobrou grafickou úpravu, avšak v některých případech se nevyhnul nepřesnostem v názvosloví, především v triviálních názvech organických kyselin. Práci by také prospěla konfrontace s literaturou zaměřenou na historické popisy receptur, literatury zabývající se chemickým složením historických materiálů a popisem degradace těchto materiálů.

Závěrem lze konstatovat, že autorka dodržela téma práce, splnila vytyčené cíle, i když předložená práce není příliš homogenní. **Práci s výše uvedenými výhradami doporučuji k obhajobě.**

V Praze dne 31.7.2006

.....
podpis oponenta