

## MOŽNOSTI SPEKTROSKOPICKÉ ANALÝZY MODELOVÝCH VZORKŮ MODERNÍCH PIGMENTŮ

EVA SVOBODOVÁ a IVANA KOPECKÁ

Národní technické muzeum, Kostelní 1320/42, 170 78 Praha 7, Česká republika  
eduscho@seznam.cz, ivana.kopecka@ntm.cz

Došlo 25.8.23, přijato 19.10.23.

Identifikace složení barevných vrstev (pojiv, plniv a pigmentů) je zásadní pro práci restaurátorů a v řadě případů ji lze také využít pro upřesnění datace vzniku děl moderního umění. K analýze moderních pigmentů se nejčastěji využívají spektroskopické metody, jmenovitě FTIR a Ramanova spektroskopie. Obě tyto metody jsou navzájem komplementární a společně poskytují celistvý přehled o složení barevné vrstvy. Možnosti obou spektroskopických technik pro identifikaci pigmentů v barevné vrstvě byly studovány na sadě 24 modelových vzorků směsí pigmentu, běloby a pojiva a následně byly ověřeny analýzou reálného vzorku.

Klíčová slova: FTIR spektroskopie, Ramanova spektroskopie, moderní pigmenty, modelové vzorky

### Úvod

V současné době byla řada přírodních pigmentů a barev nahrazena průmyslově vyráběnými pigmenty<sup>1</sup>. Syntézy prvních organických pigmentů se datují do 2. poloviny 19. století a jsou spojeny se jmény významných chemiků – W. H. Perkina, L. Pasteura a P. Ehrlicha. Perkin syntetizoval první syntetické organické barvivo na textil – mauveine<sup>2</sup> a první anilínové barvy, Pasteur a Ehrlich syntetizovali (původně pro histologické účely) organická barviva<sup>3</sup>. Mnoho z moderních pigmentů nalezlo uplatnění v umělecké tvorbě, přičemž jejich rozšíření mezi umělce zajistila především komerční výroba uměleckých barev v tubách. Tyto barvy sice obvykle nesly název některého z klasických minerálních pigmentů, ve skutečnosti však byly směsí více pigmentů (minerálních i syntetických) s bělobami, pojivem a dalšími složkami, které zlepšují kryvost, daný barevný tón, a především snižují cenu. V průběhu 20. století byla syntetizována řada nových typů moderních pigmentů (azo, polycyklické, quinakridonové, pyrrollové, benzimidazolové atd.)<sup>1,4</sup> a také moderních pojiv, které lze velmi dobře datovat, existují-li literární prameny o datech výroby a jejich uvedení na trh (především patenty a katalogy výrobců). Moderní pigmenty a pojiva lze identifikovat řadou analytických metod, přičemž jednotlivé typy moderních pigmentů lze určit klasickými vybarvovacími reakcemi<sup>5</sup>. Přesnější specifické identifikace pak mohou zajistit metody GC/MS (cit.<sup>6</sup>), laserové ablace<sup>7</sup> či rentgenové difrakce<sup>8</sup>. Častěji jsou v důsledku své neinvazivnosti využívány spektrální metody, např. FTIR, Ramanova spektroskopie a rentgen-fluorescenční analýza<sup>9</sup>. Jelikož syntetické pigmenty mohou poskytovat výrazná

Ramanova spektra, je Ramanova spektroskopie k jejich identifikaci využívána nejčastěji<sup>10,11</sup>. Analýza uměleckých barev, resp. barevné vrstvy má řadu specifik. Jedná se o směsi pigmentů a pojiv, které po určité době stárly za neznámých podmínek, za kterých probíhala, či mohla probíhat, řada různých degradačních procesů<sup>12</sup>.

### Experimentální část

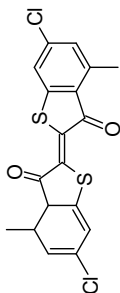
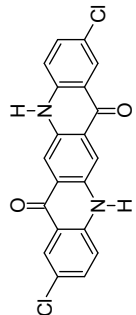
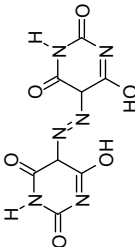
#### Příprava modelových vzorků

Pro tvorbu modelových vzorků byly vybrány pro nás dostupné moderní pigmenty a nejběžnější běloby, jejichž specifikace je uvedena v tab. I. Jako pojivo byly použity polymerovaný lněný olej (HB-LAK, s.r.o.) a akrylátová disperze Acrykleber 498 HV Lascaux (Kremer Pigmente GmbH & Co. KG). S každým z pigmentů byla vytvořena sada šesti směsí podle těchto vzorů: 1) pigment + pojivo, 2) pigment + křída + pojivo a 3) pigment + zinková běloba + pojivo. Jednotlivé pigmenty a běloby byly nejprve roztřeny v daném pojivu a poté smíchány do požadovaných směsí v přibližném poměru 1:1 (v/v). Připravené směsi byly skleněnou tyčinkou nanášeny na skleněné podložní sklíčko a za laboratorních podmínek ponechány k vyschnutí po dobu tří týdnů.

#### Přístroje a podmínky měření

Jednotlivá FTIR spektra byla naměřena na FTIR spektrometru Nicolet iZ10 (Thermo Scientific, USA) technikou ATR (ATR krystal – diamant) s DTGS detektorem

Tabulka I  
Přehled pigmentů a bělob, použitých pro tvorbu modelových vzorků

Pigmenty a běloby (zdroj)	Složení / typ pigmentu	Barva	Označení	Datum	Chemická struktura
Oracet pink RF (firma Ciba)	thioindigo	růžová	PR181; C.I. 73360	po roce 1930 (cit. <sup>13</sup> )	
RT-143-D Cinquasia magenta (firma Ciba)	quinakridon	fialová	PR202; C.I. 73907	1958 (cit. <sup>14</sup> )	
Grünspan, synthetisch (firma Kremer Pigmente)	syntetická měděnka (octan/hydroxid měďnatý)	modrozelená	PG20; C.I. 77408	asi od poloviny 19. století <sup>15</sup>	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot [\text{Cu}(\text{OH})_2]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Cromophthal Yellow D 1085 (firma Basf)	pyrimidin azoskupina komplex niklu	žlutá	PY150; C.I. 12764	1970 (cit. <sup>15</sup> )	
Plavená křída (AVU Praha) <sup>a</sup>	uhlíčitán vápenatý (příměs hořčíku)	bílá	PW18; C.I. 77220	–	$\text{CaCO}_3(+\text{MgCO}_3)$
Zinková běloba (AVU Praha) <sup>a</sup>	oxid zinečnatý	bílá	PW4; C.I. 77947	1834 (cit. <sup>15</sup> )	ZnO

<sup>a</sup> Zkratka označuje Akademii výtvarných umění v Praze

(detektor na bázi triglycinsulfátu) a rozlišením  $4\text{ cm}^{-1}$ . Rozsah vlnočtů byl  $525\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  a počet scanů 32. Průměr měřené plochy byl přibližně  $2\text{ mm}$ . Rozlišení bylo zvoleno s ohledem na běžnou praxi a na rozlišení knihovnických spekter.

Ramanova spektra byla naměřena na Ramanově mikroskopu Nicolet DXR2 (Thermo Scientific, USA) s CCD detektorem, s diodovými lasery o vlnové délce  $532\text{ nm}$  a  $785\text{ nm}$ , objektivem  $50\times$ , mřížkou full range o rozsahu Ramanovského posunu  $50\text{--}3380\text{ cm}^{-1}$ , rozlišení  $\sim 5\text{ cm}^{-1}$  a aperturou o velikosti  $25\text{ }\mu\text{m}$  či  $50\text{ }\mu\text{m}$  pro typ pinhole. Výkon laserů byl dle potřeby nastavován v rozsazích  $0,1\text{--}10\text{ mW}$  pro laser  $532\text{ nm}$  (zelený) a  $0,1\text{--}30\text{ mW}$  pro laser  $785\text{ nm}$  (červený). Doba jednoho pulzu se pohybovala v rozmezí  $0,5\text{--}15\text{ s}$  a počet scanů v rozsahu  $20\text{--}1000$ . Průměr měřeného bodu se pohyboval kolem  $1\text{ }\mu\text{m}$ . Jednotlivé pigmenty a běloby byly rozváleny a měřeny na hliníkové podložce, pojiva pak byla na této podložce analyzována ve formě tenkých filmů.

Urychlené stárnutí modelových vzorků probíhalo v laboratoři SVÚOM s.r.o. v klimatické komoře Binder MKF 240 při teplotě  $55\text{ }^\circ\text{C}$  a relativní vlhkosti  $50\%$  po dobu  $36\text{ dnů}$ . Během urychleného stárnutí byla u modelových vzorků kontrolována jejich celková barevná změna pomocí kolorimetru X-Rite RM 200 QC (X-Rite Pantone, USA). Tato měření probíhala vždy ve třech místech a v každém místě jako průměr ze tří měření za těchto podmínek: denní světlo (D65),  $10^\circ$  úhel měření, vyhodnocení v hodnotách CIELab a výpočet celkové barevné změny  $\Delta E$  dle rovnice (1) (cit. <sup>16</sup>).

$$\Delta E_{ab}^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} = [(L^*_1 - L^*_2)^2 + (a^*_1 - a^*_2)^2 + (b^*_1 - b^*_2)^2]^{1/2} \quad (1)$$

CIELab je barevný prostor definovaný Mezinárodní komisí pro osvětlení (zkráceně CIE) v roce 1976. Veškerý barevný prostor je promítnut do barevné koule a jednotlivé body v kouli (o souřadnicích  $[x,y,z]$ , resp.  $[a^*,b^*,L^*]$ ) představují konkrétní barevné odstíny. Hodnota  $L^*$  popisuje světlost ( $L^* = 0$  černá až  $L^* = 100$  bílá), souřadnice  $a^*$  představuje barevnost ve škále zelená ( $-a^*$ ) a červená ( $+a^*$ ), souřadnice  $b^*$  popisuje barevnost ve škále modrá ( $-b^*$ ) a žlutá ( $+b^*$ ). Aktuální celková barevná změna  $\Delta E$  jednotlivého modelového vzorku byla vztažena k barevnosti téhož vzorku před urychleným stárnutím (hodnoty  $L^*_1, a^*_1$  a  $b^*_1$ ).

## Výsledky a diskuse

Specifika analýzy moderních pigmentů metodami molekulové spektroskopie byla studována na souboru 24 modelových vzorků směsi pigmentu, běloby a pojiva.

Nejprve byly samostatně analyzovány jednotlivé studované pigmenty, běloby a obě pojiva, a to oběma metodami vibrační spektroskopie.

Charakterizace pigmentů, bělob a pojiv

Pozice jednotlivých FTIR a Ramanových (pro oba typy budících laserů) spektrálních pásů použitých pojiv, bělob a pigmentů shrnuje tab. II.

Olej i akrylátová disperze jsou složené z uhlíkatých řetězců bohatých na karbonylové skupiny ( $\text{C}=\text{O}$ ), jejichž intenzivní pás valenční vibrace karbonylu (Doplněk obr. 1) odpovídá vlnočtu  $1743\text{ cm}^{-1}$  (olej) a  $1726\text{ cm}^{-1}$  (akrylát). V případě oleje jsou majoritní i pásy valenčních vibrací  $\text{C-H}$  vazeb v oblasti  $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ . Obě pojiva vykazují na pásy bohatá Ramanova spektra (Doplněk obr. 1).

Ramanova spektra bělob (Doplněk obr. 2) jsou chudší než spektra pojiv a jsou podobná po excitaci oběma lasery. Pro vyvolání Ramanova spektra zinkové běloby je potřeba u obou laserů vyšších výkonů, které by však mohly spálit ostatní analyzované organické látky. V Ramanových spektrech tak bývá zinková běloba identifikována pouze jako „příměs“ málo intenzivními pásy o vlnočtu  $\sim 438$  a  $\sim 99\text{ cm}^{-1}$ .

Ve FTIR spektru (Doplněk obr. 2), v měřeném rozsahu vlnočtů, nevykazuje zinková běloba žádnou specifickou vibraci, obsahuje pouze rostoucí základní linii pod  $800\text{ cm}^{-1}$ . Křída obsahuje uhličitánové anionty, jejichž majoritní spektrální pás odpovídá vlnočtům okolo  $1390\text{ cm}^{-1}$ . Dále obsahuje navíc čtyři ostré pásy, které lze dobře využít k její identifikaci: je to především pás  $\sim 872\text{ cm}^{-1}$ , a dále pásy  $\sim 712$ ,  $\sim 1796$  a  $\sim 2513\text{ cm}^{-1}$  (Doplněk obr. 2).

Všechny pigmenty vykazují ve svých FTIR spektrech (Doplněk obr. 3) řadu vibračních pásů jak v oblasti pod  $1800\text{ cm}^{-1}$ , tak při vyšších vlnočtech nad  $3000\text{ cm}^{-1}$ ; nejchudší z naměřených spekter je pak spektrum anorganické syntetické měděnky (pigment grüspan).

Ramanovo spektrum syntetické měděnky (Doplněk obr. 3) bylo získáno pouze po excitaci zeleným laserem ( $\lambda = 532\text{ nm}$ ) o nižším výkonu ( $1\text{--}2\text{ mW}$ ). Červená barviva poskytovala lepší Ramanova spektra (Doplněk obr. 3) při měření energeticky slabším červeným laserem ( $\lambda = 785\text{ nm}$ ). Ramanova spektra červeného barviva Oracet pink RF (thioindigo) byla zakryta fluorescencí samotného barviva, a to i při minimálním výkonu obou laserů ( $0,01\text{ mW}$ ). Přesto bylo možné při excitaci červeným laserem nalézt tyto spektrální pásy daného barviva:  $1435$ ,  $1416$ ,  $1329$ ,  $1281$ ,  $649$  a  $241\text{ cm}^{-1}$  (Doplněk obr. 3). Metalické azobarvivo Cromophtal Yellow D 1085 a quinakridonové barvivo RT-143-D Cinquasia magenta vykazovala Ramanova spektra po excitaci oběma lasery (Doplněk obr. 3).

Modelové vzorky

Připravené modelové vzorky byly podrobeny urychlenému stárnutí. Celková barevná změna organických barviv nepřesáhla hodnotu  $\Delta E \sim 10$  (Doplněk obr. 4), zato syntetická měděnka (vyjma směsi se zinkovou bělobou, pojené akrylátovou disperzí) dosahovala celkové barevné změny v rozmezí  $\Delta E \sim 20\text{--}35$ , přičemž celková barevná

Tabulka II

Pozice spektrálních pásů pojiv, bělob a pigmentů, použitých pro tvorbu modelových vzorků

Vzorek	Metoda	Spektrální pásy [ $\text{cm}^{-1}$ ] <sup>a</sup>
Olej poly- merovaný	FTIR	3010vw, 2923s, 2853m, 1743vs, 1653vw, 1462w, 1376vw, 1237w, 1160s, 1098w, 1027vw, 967vw, 914vw, 866vw, 721m
	Raman 532 nm	3014m, 2932vs, 2905vs, 2851vs, 2726vw, 1743vw, 1655s, 1444w, 1302w, 1264w, 1167vw, 1080vw, 1026vw, 971vw, 868vw
	Raman 785 nm	2905vs, 2851vs, 1743w, 1655w, 1444s, 1302m, 1264sh, 1080w, 868w
Acrykleber 498 HV Lascaux	FTIR	3434vw, 2956w, 2874w, 1726vs, 1449w, 1385w, 1236m, 1144s, 1066w, 990w, 961w, 843w, 755w
	Raman 532 nm	2948vs, 2882m, 2737vw, 1733w, 1455w, 1305vw, 1233vw, 1122vw, 1061vw, 994vw, 967vw, 911vw, 844vw, 811w, 600vw, 362vw, 295vw
	Raman 785 nm	2948vs, 2882s, 1733w, 1455s, 1305w, 1233vw, 1122vw, 1061vw, 994w, 967w, 911vw, 844m, 811m, 750vw, 600w, 484vw, 362w, 295vw
Křída plavená	FTIR	2513vw, 1796vw, 1391vs, 1170sh, 1090vw, 872s, 712w
	Raman 532 nm	1750vw, 1435vw, 1087vs, 713w, 281s, 155m
	Raman 785 nm	1435vw, 1286w, 1205vw, 1087vs, 713w, 281m, 155m
Zinková běloba	FTIR	–
	Raman 532 nm	1148w, 659vw, 585vw, 538vw, 438vs, 380vw, 332w, 204vw, 99vs
	Raman 785 nm	585vw, 438m, 380vw, 332vw, 278vw, 204vw, 99vs
Oracet pink RF	FTIR	3450w, 3299w, 3055vw, 1617m, 1585s, 1563m, 1525s, 1488m, 1467m, 1415m, 1368vw, 1331w, 1265s, 1212vs, 1174s, 1147m, 1072m, 1004m, 955m, 879m, 846s, 797s, 759m, 725vs, 691vs, 622m
	Raman 532 nm	– (silná fluorescence)
	Raman 785 nm	1435s, 1416m, 1329m, 1281m, 649m, 241vs (silná fluorescence)
RT-143-D Cinquasia magenta	FTIR	3260w, 3159w, 3115vw, 3076sh, 3037vw, 3017vw, 2973vw, 2864vw, 1625m, 1599s, 1575vs, 1553vs, 1495m, 1465vs, 1419w, 1335vs, 1288m, 1255m, 1177w, 1131m, 1070w, 1025vw, 959vw, 893m, 805s, 746m, 682s, 607m
	Raman 532 nm	1593s, 1567vs, 1407w, 1311s, 1233w, 1199w, 1138vw, 293w, 154vw
	Raman 785 nm	1654w, 1593m, 1567m, 1506vw, 1468vw, 1407vw, 1311m, 1233vw, 1199vw, 1138vw, 1030vw, 935vw, 878vw, 748vw, 709m, 627vw, 553vw, 505w, 462vw, 414vw, 354vw, 293w, 236vw, 210vw, 154w, 98vs
Grünspan, synthetisch	FTIR	3464w, 3367w, 3269w, 2990vw, 2942vw, 2461vw, 1650vw, 1595vs, 1442vs, 1418vs, 1354w, 1050w, 1033w, 687vs, 626s
	Raman 532 nm	3023vw, 2981vw, 2940w, 1641vw, 1441vw, 1417vw, 1361vw, 949m, 704w, 632vw, 323vs, 254w, 226w, 184w, 107s
	Raman 785 nm	–
Cromophtal Yellow D 1085	FTIR	3465vw, 3413vw, 3339w, 3230vw, 3109vw, 2891br,vw, 2733br,vw, 1712w, 1582m, 1547m, 1461w, 1403vs, 1307w, 1269m, 1172w, 1054w, 884w, 810w, 776w, 750w, 680vw, 624vw, 593w
	Raman 532 nm	2896vw, 1457vs, 1305vw, 1223vw, 1164vw, 1057vw, 1750vw, 936vw, 623vw, 556vw, 514vw, 465vw, 304vw, 268vw, 107vw
	Raman 785 nm	1457vs, 1305vw, 1223vw, 936w, 514vw, 387vw, 304vw, 268vw, 227vw, 107w, 67w

<sup>a</sup> Intenzita a tvar pásů je označena ustálenými zkratkami – vs (velmi silná), s (silná), m (střední), w (slabá), vw (velmi slabá), sh (raménko), br (široký pás)

změna postřehnutelná lidským okem je pro rovnici (1) o hodnotě  $\Delta E \sim 2,3$  (cit.<sup>16</sup>).

Ve FTIR a Ramanových spektrech modelových vzorků před i po urychleném stárnutí byly hledány specifické

vibrační pásy, příslušející danému pigmentu či barvivu, které nejsou překryty vibračními pásy pojiv a bělob a podle nichž lze daný pigment ve směsi identifikovat.

## Oracet pink RF

Ve všech modelových vzorcích, pojených olejem i akrylátovou disperzí, byly FTIR spektroskopii identifikovány všechny vibrační pásy barviva Oracet pink RF (Doplněk obr. 5). Nejnižší intenzitu spektrálních pásů barviva Oracet pink RF vykazuje FTIR spektrum směsi barviva a křídly, jejíž vibrační pásy jsou ve spektru majoritní a překrývají pásy barviva. Barvivo je lépe identifikovatelné v čerstvých vzorcích, ale je možné je identifikovat i v urychleně stárnutých vzorcích, především v oblastech vlnočtů mimo vibrační pásy akrylátového pojiva a křídly, a to v oblastech 3000–3500, 1500–1650 a v oblasti otisku prstu pod 800  $\text{cm}^{-1}$ . V Ramanově spektroskopii vykazuje barvivo Oracet pink RF vysokou fluorescenci (Doplněk obr. 3), nicméně lze jej identifikovat při excitaci červeným laserem při nejnižším výkonu laseru, a to málo intenzivními pásy (1435 a 1329  $\text{cm}^{-1}$ ).

## RT-143-D Cinquasia magenta

Barvivo RT-143-D Cinquasia magenta lze identifikovat ve všech připravených směsích FTIR spektroskopii na základě vibračních pásů v oblastech vlnočtů 3000–3300, 1550–1650 a v oblasti otisku prstu pod 900  $\text{cm}^{-1}$  (Doplněk obr. 6). V modelových vzorcích pojených akrylovým pojivem byly tyto pásy barviva méně intenzivní a spíše se projeví spektrální pásy samotného pojiva a křídly. Ramanovou spektroskopii bylo toto barvivo identifikováno ve všech modelových vzorcích bez ohledu na použité pojivo a dobu stárnutí. Ve spektrech byly nalezeny pásy 1593, 1567, 1311, 1233 a 1199  $\text{cm}^{-1}$ , které mohou sloužit k jeho identifikaci.

## Syntetická měděnka (pigment grüspan synthetisch)

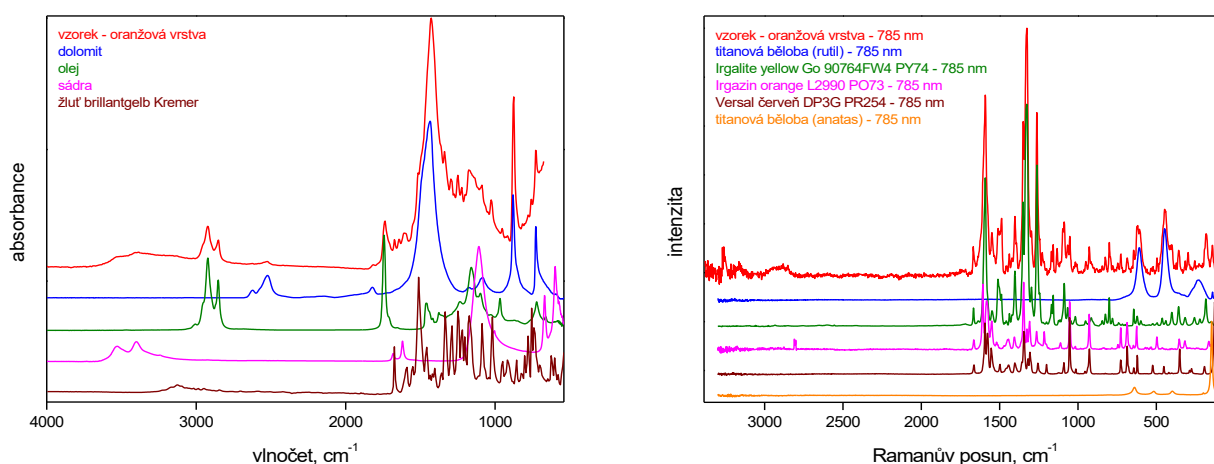
Po excitaci zeleným laserem byly v Ramanových spektrech nalezeny všechny spektrální pásy měděnky ve všech modelových vzorcích bez ohledu na použité pojivo a stupeň degradace, lokálně pak byly identifikovány i jeho degradační produkty – acetáty. Ve FTIR spektru (Doplněk obr. 7) byly nalezeny především spektrální pásy 3464, 3367, 3269, 1354, 1050, 1033, 687 a 626  $\text{cm}^{-1}$ . Ve FTIR spektrech stárnutých vzorků (Doplněk obr. 7) přibýly pásy degradačních produktů zeleně a pojiv. Identifikovány byly acetáty vápenaté a zinečnaté, lokálně byl nalezen i stearát vápenatý.

## Cromophtal Yellow D 1085

Jelikož nejintenzivnější pás barviva Cromophtal Yellow D 1085 o vlnočtu 1403  $\text{cm}^{-1}$  byl ve FTIR spektru v přítomnosti křídly překryt pásem uhličitanů (Doplněk obr. 8), za signifikantní pásy barviva bylo možné považovat vibrační pásy v oblastech 3000–3500, 1500–1650, 550–850 a pás 1307  $\text{cm}^{-1}$ . Tyto pásy byly nalezeny ve FTIR spektrech všech modelových vzorků bez ohledu na použité pojivo a stupeň degradace (Doplněk obr. 8). V Ramanově spektrech byly nalezeny všechny spektrální pásy barviva ve všech modelových vzorcích bez ohledu na použité pojivo a stupeň degradace.

## Reálný vzorek

Metody FTIR a Ramanovy spektroskopie lze využít v určitých případech také pro ověření datace uměleckých děl. Na obr. 1 jsou uvedena FTIR a Ramanova spektra pohledové oranžové barevné vrstvy moderní olejomalby



Obr. 1. Ukázka možností FTIR a Ramanovy analýzy souvrství z olejomalby na plátně. Vlevo je FTIR spektrum oranžové vrstvy vzorku, která byla pojena olejem. Ve spektru lze identifikovat dolomitickou křídou, boloňskou křídou (sádra) a syntetické organické barvivo (spektru nejvíce vyhovuje standard brilantní žlutě od Kremera = Hansa žlut' PY74). Vpravo je Ramanovo spektrum téže vrstvy, ve spektru lze identifikovat arylidové monoazobarvivo Irgalite yellow Go od firmy Ciba (= Hansa žlut' PY74), pyrrolová barviva (PR254+PO73) a titanovou bělobu (rutilového i anatasového typu). Spektra byla normalizována, Ramanova spektra též linearizována

na plátně (souvrství bylo tvořeno čtyřmi vrstvami – světlý podklad, světle okrová vrstva, žlutohnědá vrstva a pohledová oranžová vrstva), která byla datována do první poloviny 20. století. Pomocí FTIR spektroskopie bylo ve všech vrstvách odebraného souvrství analyzováno pojivo, kterým byl, vyjma pohledové oranžové vrstvy, vinylacetát. Pohledová oranžová vrstva byla pojena olejem a obsahuje směs dolomitické křídly, boloňské křídly (sádry) a syntetického organického barviva. Pravděpodobně se jedná o žluť brilliantgelb od firmy Kremer (arylidové azobarvivo PY74), která byla pod názvem Hansa brilliant yellow uvedena na trh kolem roku 1940 (cit.<sup>15</sup>). V Ramanově spektru téže vrstvy (obr. 1) byla přítomnost barviva PY74 potvrzena (ve spektru je zobrazen standard PY74 pod názvem Irgalite yellow Go od firmy Ciba). Dále byla identifikována titanová běloba (anatasového i rutilového typu) a další syntetická pyrrolová barviva – PO73 a PR254. Ta byla vyráběna až v 80. letech 20. století<sup>5,15</sup>. Titanová běloba anatasového typu se vyráběla po roce 1924 a rutilového typu až po druhé světové válce<sup>17</sup>. Kombinace obou spektrálních technik tak pomohla odhalit falzum, které pochází až z druhé poloviny, resp. z konce 20. století.

## Závěr

Metodou FTIR spektroskopie lze v ideálním případě identifikovat v jednom kroku pojivo barevné vrstvy, jeho degradační produkty a řadu pigmentů a plniv. Spektrální vibrační pásy organických barviv, která mívají vysokou kryvost a v barevné vrstvě jsou zastoupena pouze v malém množství, bývají velmi často překryty vibračními pásy bělob a pojiv. Obsahuje-li FTIR spektrum vzorku zvýšenou základní linii v oblasti vlnočtů pod  $800\text{ cm}^{-1}$ , měl by být vzorek analyzován i pomocí Ramanovy spektroskopie či pomocí FTIR spektrometru, který umožní analýzu při nižších vlnočtech (v oblasti blízkého infračerveného záření).

Pomocí Ramanovy mikroskopie se podařilo identifikovat v modelových vzorcích všechny pigmenty. Kvalitnější Ramanova spektra byla pozorována u vzorků, které byly dokonale planární a v nichž byla nalezena odhalená zrna pigmentu. Zelené pigmenty jsou lépe identifikovatelné při použití zeleného laseru, červená barviva poskytují lepší Ramanův signál po excitaci červeným laserem (jž při nízkém počtu scanů vykazují vibrační pásy vyšší poměr signálu k šumu pozadí). Jelikož Ramanova spektroskopie je v daném uspořádání schopná fokusovat paprsek laseru na plochu o průměru  $\sim 1\ \mu\text{m}$ , lze analyzovat pouze samotná zrna pigmentu a jeho spektrální pásy nebývají překryty spektrálními pásy pojiva či ostatních pigmentů a plniv. Oproti FTIR analýze je v Ramanově spektroskopii nezbytné hledání optimálních podmínek měření pro získání co nejintenzivnějšího Ramanova spektra s co nejnižší fluorescencí. Jestliže barevná vrstva obsahuje více pigmentů, pak je třeba analyzovat každé barevné zrno zvlášť.

Obě metody jsou navzájem komplementární a společně poskytují celistvý přehled o složení jednotlivých barevných vrstev vzorků, které byly odebrány z uměleckých předmětů.

Internetová verze této práce obsahuje navíc doplňující část. Pro vyhledání plné verze článku včetně příslušného *Doplňku* je třeba otevřít aktuální webovou stránku Chemických listů.

*Autorky děkují kolegům z firmy SVÚOM s.r.o. za provedení urychleného stárnutí modelových vzorků. Článek vznikl za finanční podpory Ministerstva kultury v rámci institucionálního financování na dlouhodobý koncepční rozvoj výzkumné organizace Národního technického muzea (DKRVO, MK000023299).*

## LITERATURA

- Hunger K. (ed.): *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. Wiley-VCH, Weinheim 2003.
- Meth-Cohn O., Smith M.: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 5 (1994).
- Travis A.: *J. Comput. Biol.* 26, 726 (2019).
- Lomax S. Q., Learner T.: *J. Am. Inst. Conserv.* 45, 107 (2006).
- Kalsbeek N.: *Stud. Conserv.* 50, 205 (2005).
- Russell J., Singer B. W., Perry J. J., Bacon A.: *Anal. Bioanal. Chem.* 400, 1473 (2011).
- Stachura S., Desiderio V. J., Allison J.: *J. Forensic Sci.* 52, 595 (2007).
- Brostoff L. B., Centeno S. A., Ropret P., Bythrow P., Pottier F.: *Anal. Chem.* 81, 6096 (2009).
- Rosi F. a 10 spoluautorů: *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 100, 613 (2010).
- Scherrer N. C., Zumbühl S., Delavy F., Fritsch A., Kühnen R.: *Spectrochim. Acta, Part A* 73, 505 (2009).
- Schulte F., Brzezinka K.-W., Lutzenberger K., Stege H., Panne U.: *J. Raman Spectrosc.* 39, 1455 (2008).
- Anghelone M., Stoytschew V., Jembrih-Simbürger D., Schreiner M.: *Microchem. J.* 139, 155 (2018).
- Pereira R. C., Pineiro M., Galvão A. M., Seixas de Melo J. S.: *Dyes Pigm.* 158, 259 (2018).
- Lomax S. Q.: *Stud. Conserv.* 50, suppl 19 (2005).
- MacEvoy B.: <https://www.handprint.com/HP/WCL/>, staženo 27. 7. 2023.
- Druzik J., Pesme C.: *Postprints of the Textile Specialty Group (TSG) of the American Institute of Conservation (AIC). 38th Annual Meeting in Milwaukee*, str. 14. 2010.
- Eastaugh N., Walsh V., Chaplin T., Siddall R.: *Pigment Compendium. A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments*, 1. vyd. Butterworth-Heinemann, London 2008.

**E. Svobodová and I. Kopecká** (*National Technical Museum, Prague, Czech Republic*): **The Possibility of Spectroscopic Analysis of Model Samples of Modern Pigments**

The identification of the composition of the paint layers (binders, additives, and pigments) is essential for the work of conservators and can also be used in many cases to determine the date of creation of works of modern art. Spectroscopic methods, specifically FTIR and Raman spectroscopy, are most commonly used to analyse modern pigments. These two methods complement each other and together provide a comprehensive view of the composition of the paint layer. The abilities of both spectroscopic techniques to identify pigments in the paint layer were investigated on a set of 24 model samples of pigment, the white, and binder mixtures and then verified by an analysis of a real sample.

Keywords: FTIR spectroscopy, Raman spectroscopy, modern pigments, model samples

*Acknowledgements*

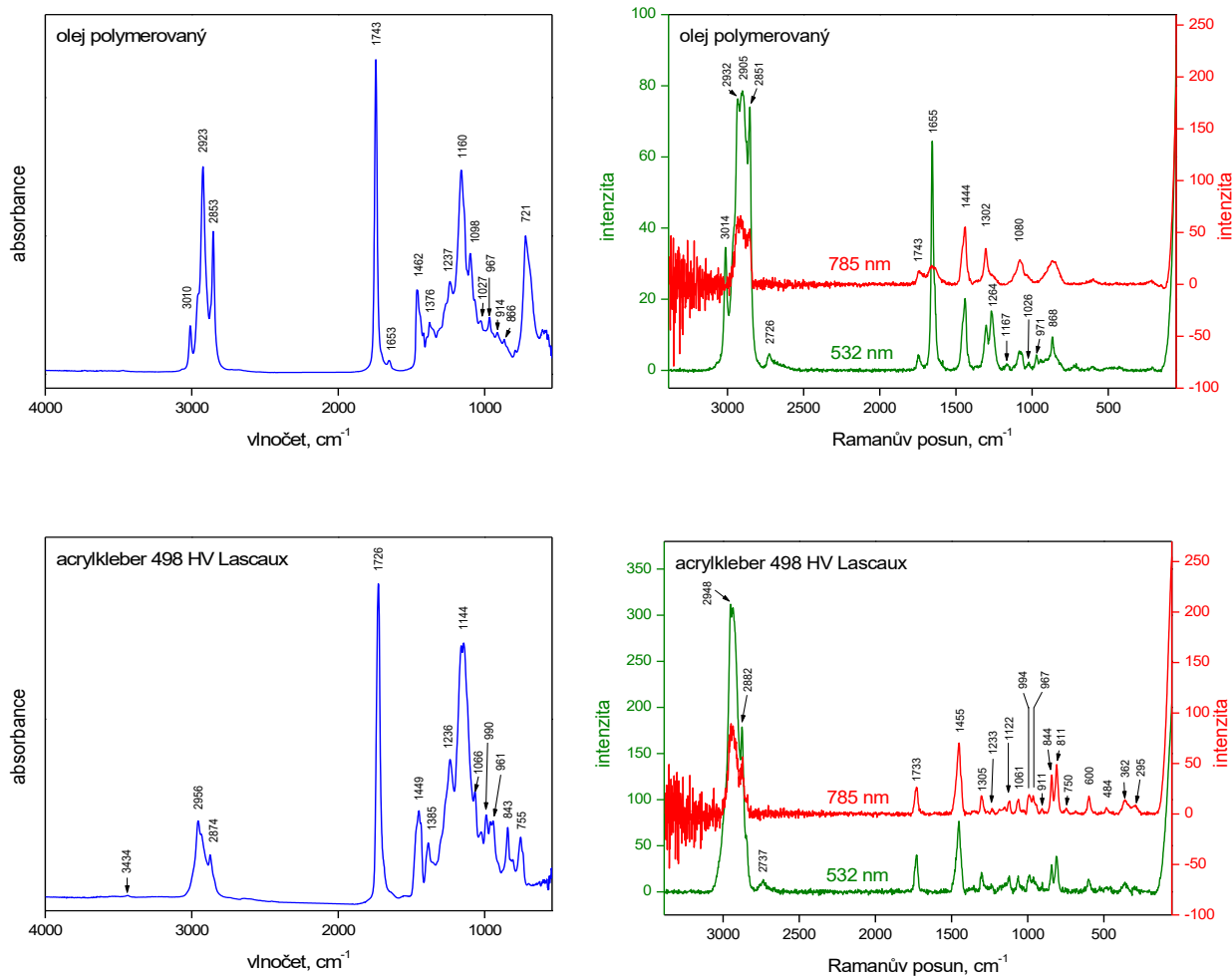
*The authors wish to thank colleagues from SVÚOM s.r.o. for performing accelerated aging of model samples. This work was financially supported by the Ministry of Culture of the Czech Republic by institutional financing of long-term conceptual development of the research institution (National Technical Museum, MK000023299).*



Užití tohoto díla se řídí mezinárodní licencí Creative Commons Attribution License 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode.cs>), která umožňuje neomezené využití, distribuci a kopírování díla pomocí jakéhokoliv média, za podmínky řádného uvedení názvu díla, autorů, zdroje a licence.

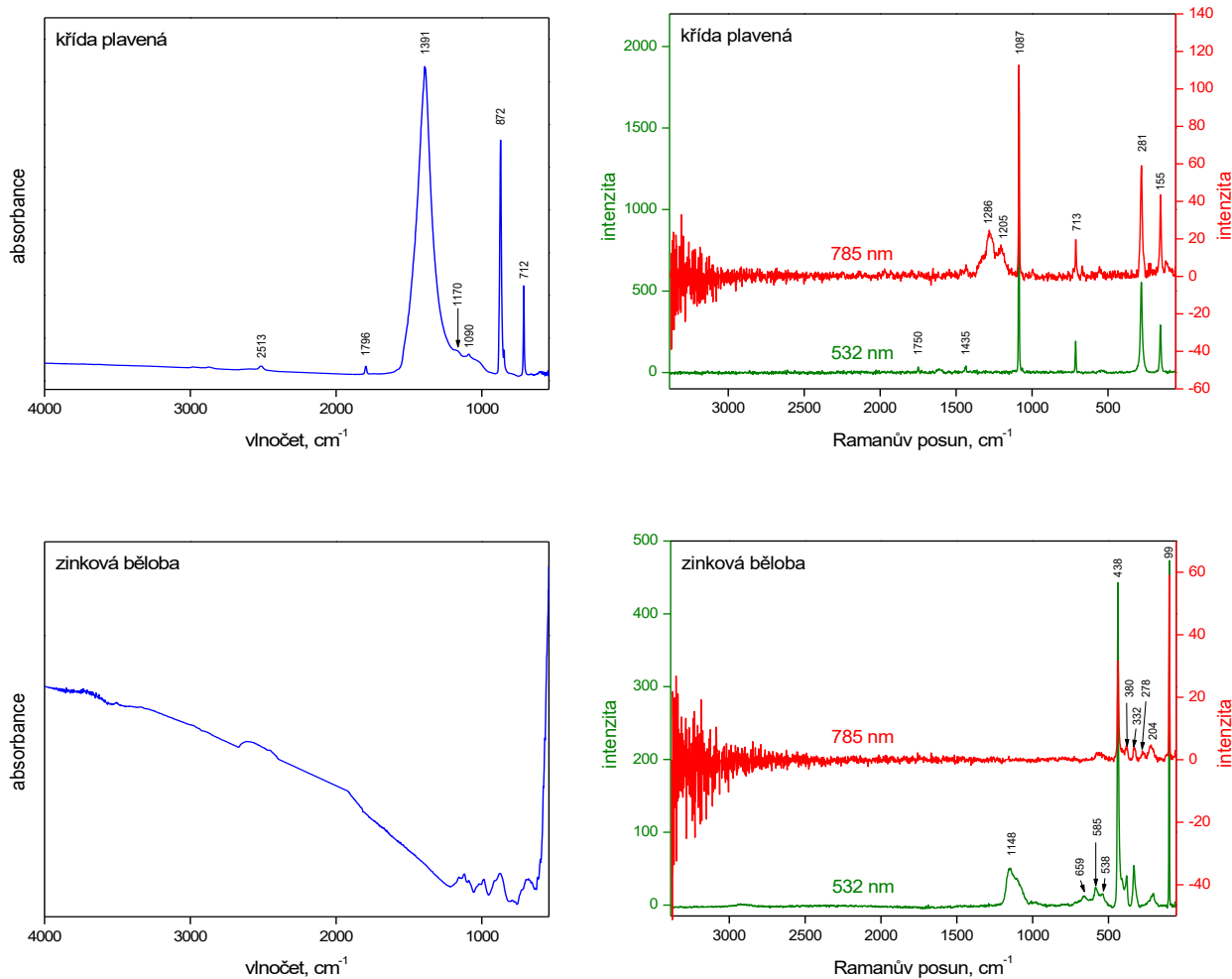


## DOPLNĚK

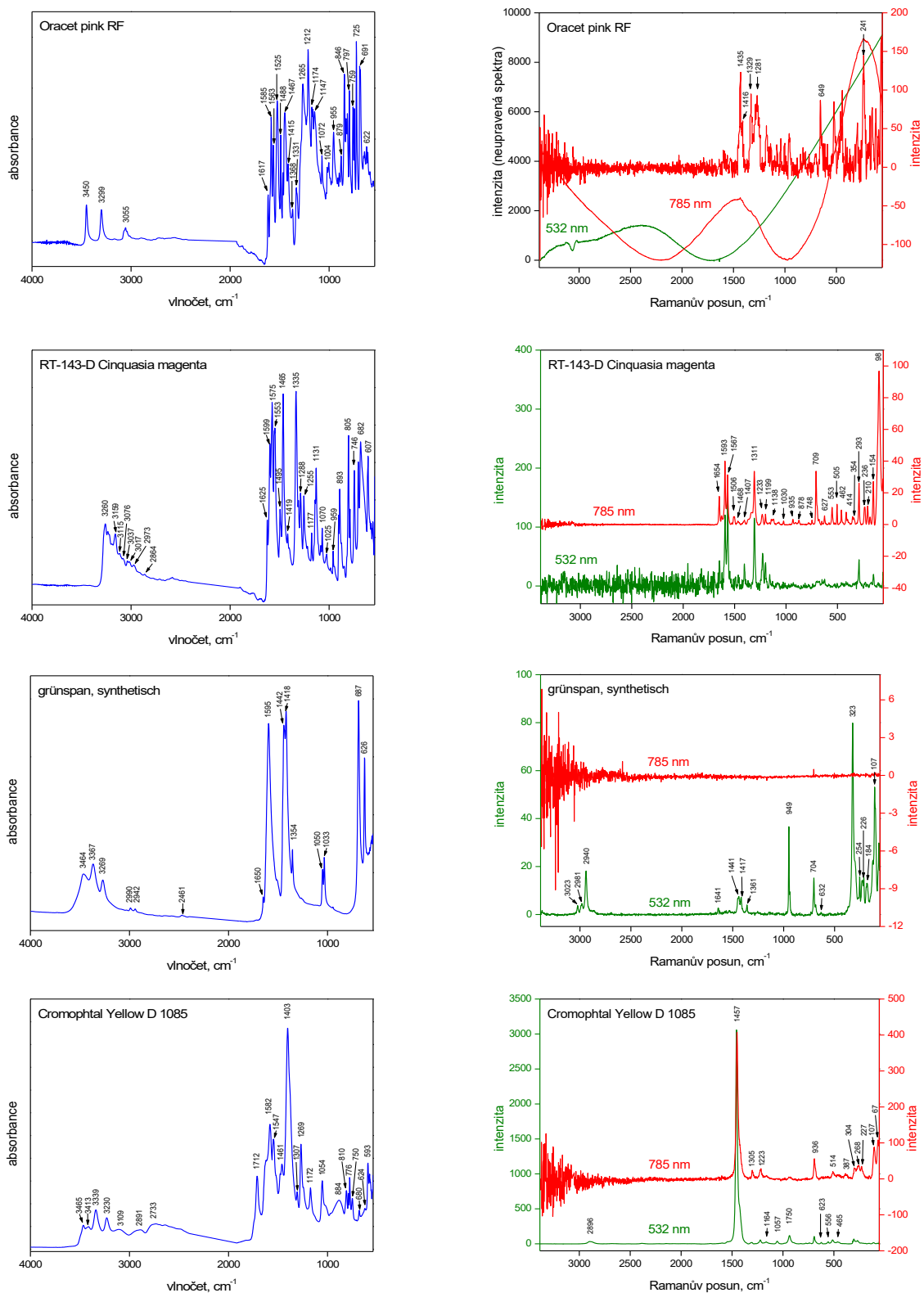


Obr. 1. FTIR a Ramanova spektra použitých pojiv. FTIR spektra (vlevo) a Ramanova spektra (vpravo) při použití dvou budících laserů: 532 nm – zelená linie (levá zelená osa y), a 785 nm – červená linie (pravá červená osa y). Ve spektrech jsou zobrazeny i vlnočty a Ramanovy posuny maxim jednotlivých pásů. FTIR spektra byla normalizována, Ramanova spektra linearizována

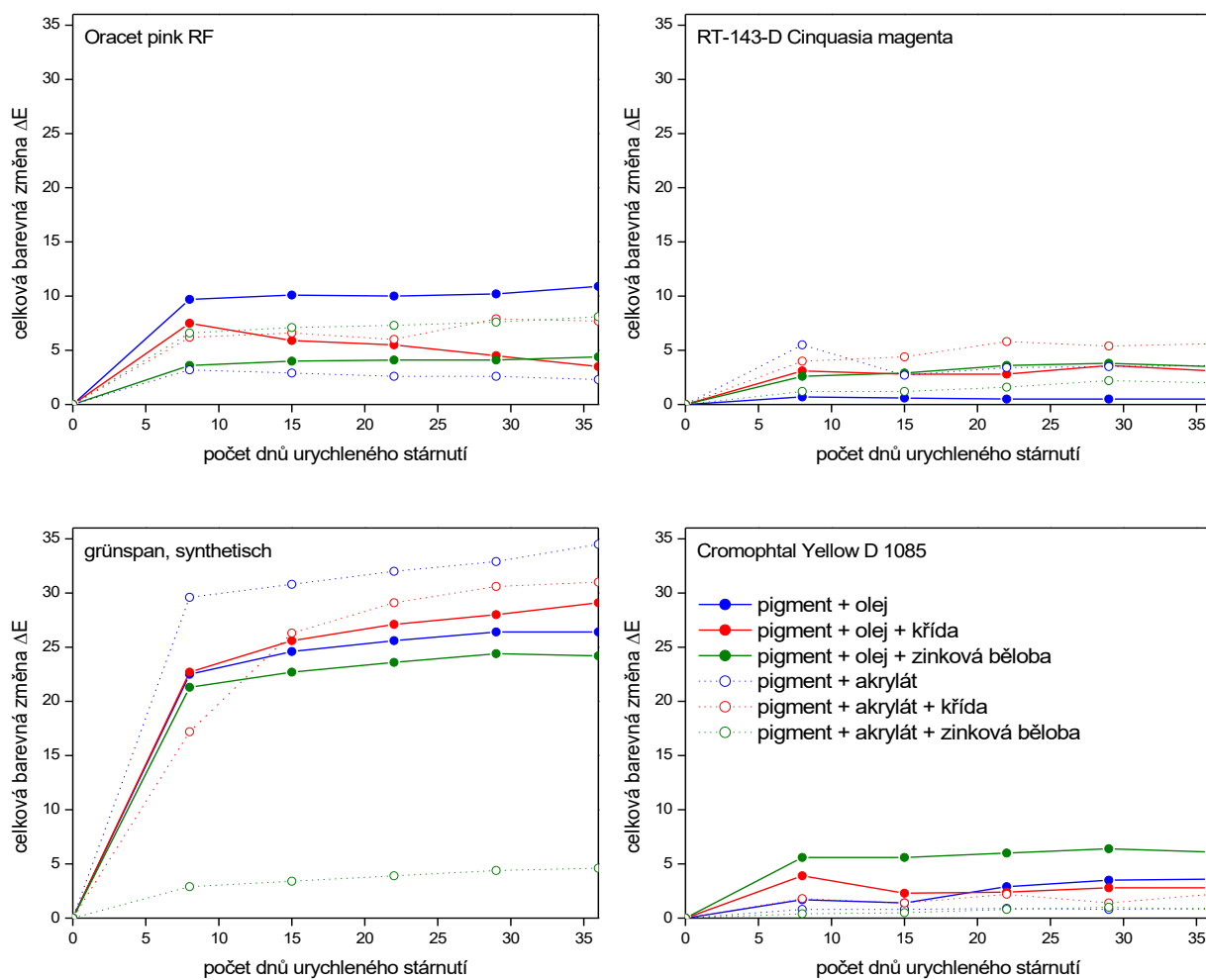




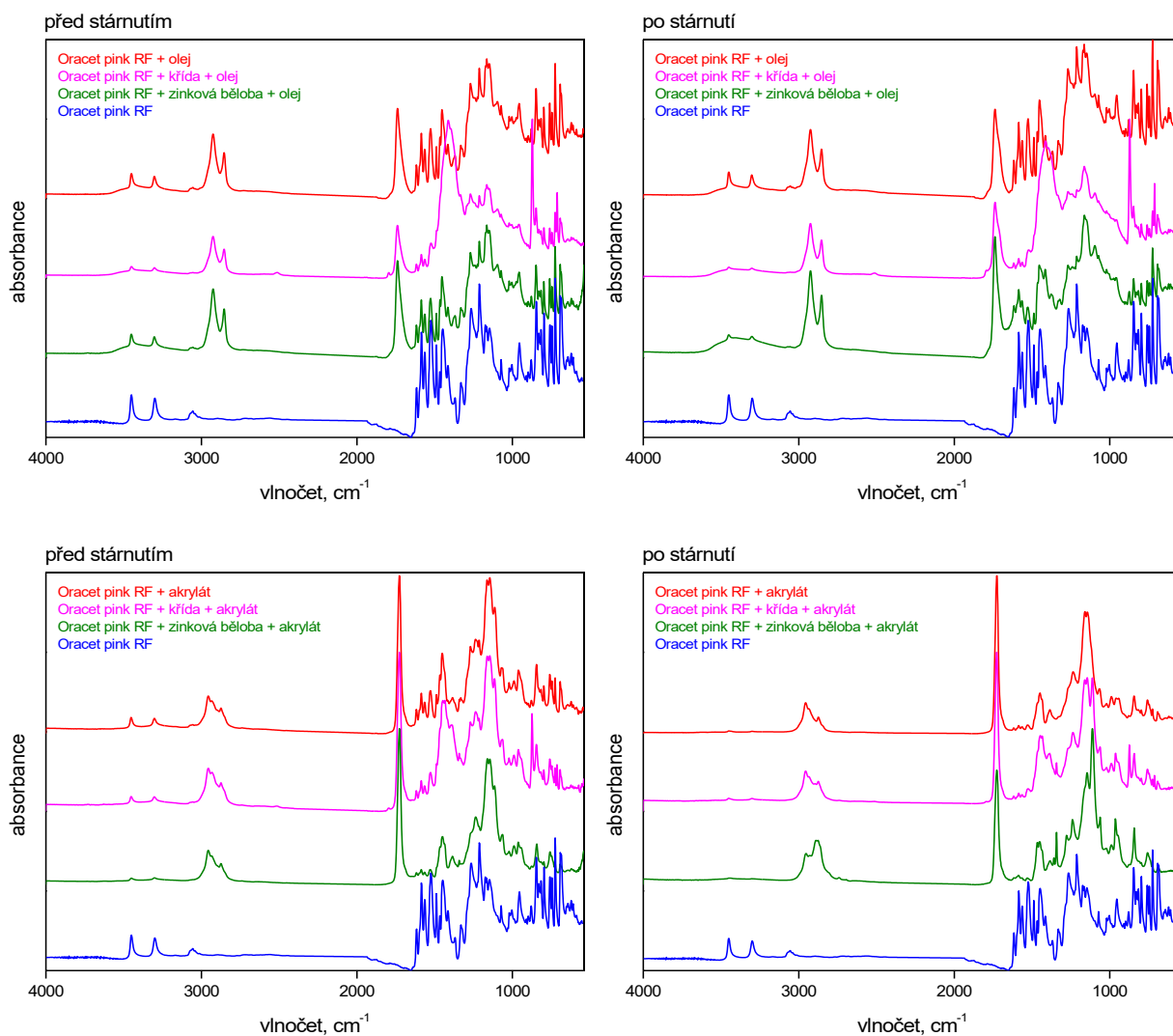
Obr. 2. FTIR a Ramanova spektra použitých bělob. FTIR spektra (vlevo) a Ramanova spektra (vpravo) při použití dvou budících laserů: 532 nm – zelená linie (levá zelená osa y), a 785 nm – červená linie (pravá červená osa y). Ve spektrech jsou zobrazeny i vlnočty a Ramanovy posuny maxim jednotlivých pásů. FTIR spektra byla normalizována, Ramanova spektra linearizována. FTIR spektrum zinkové běloby (oxid zinečnatý) zobrazuje pouze nerovnosti základní linie, které jsou příspěvkem odezvy samotného ATR krystalu a jsou součástí šumu pozadí, který byl při normalizaci spektra mnohonásobně zvýšen. Oxid zinečnatý absorbuje infračervené záření při nižších vlnočtech, než byl měřený rozsah vlnočtů



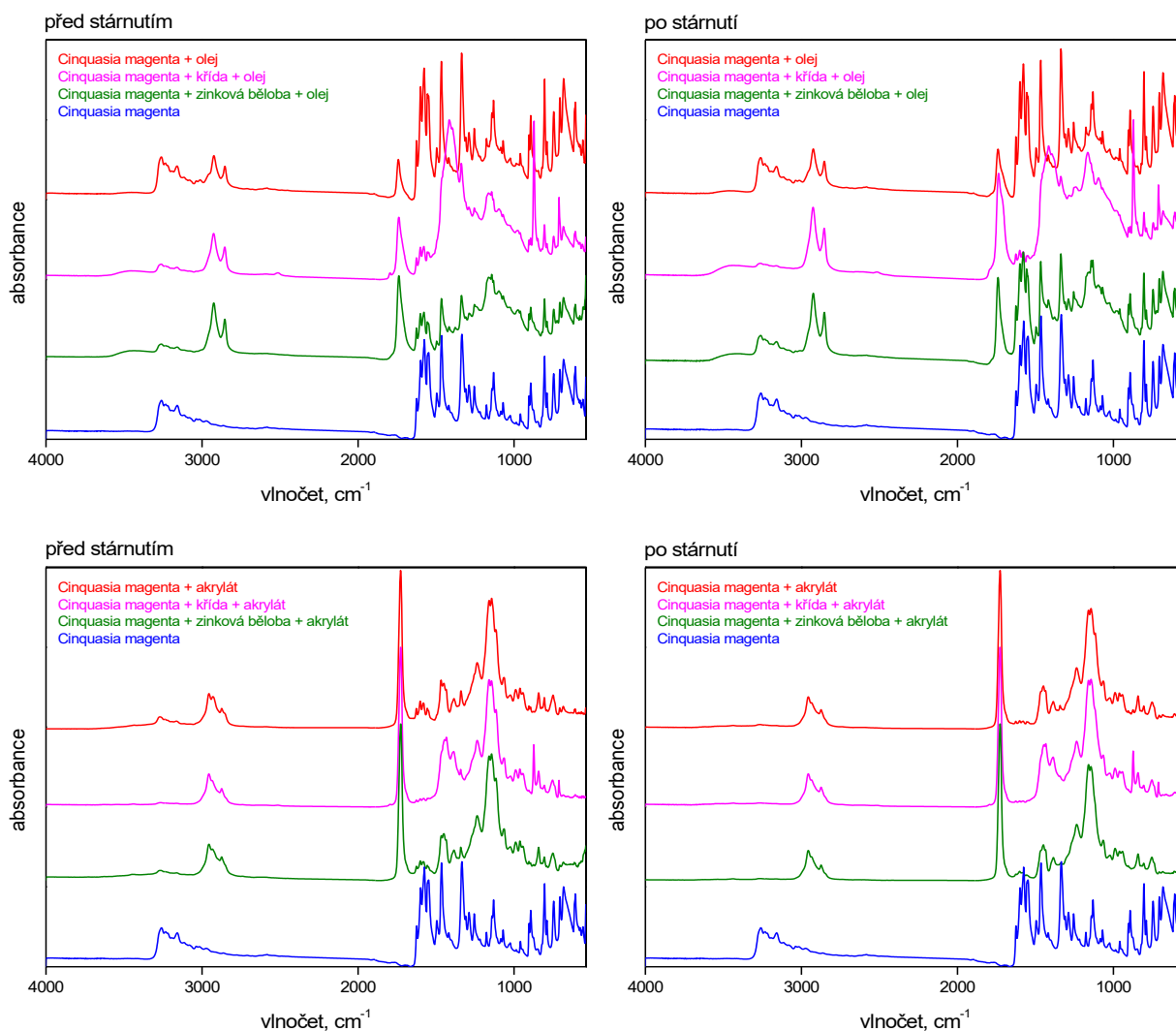
Obr. 3. FTIR a Ramanova spektra použitých pigmentů. FTIR spektra (vlevo) a Ramanova spektra (vpravo) při použití dvou budících laserů: 532 nm – zelená linie (levá zelená osa y), a 785 nm – červená linie (pravá červená osa y). Ve spektrech jsou zobrazeny i vlnočty a Ramanovy posuny maxim jednotlivých spektrálních pásů. FTIR spektra byla normalizována, základní linie Ramanových spekter byla linearizována (v případě pigmentu Oracet pink RF byla základní linie linearizována jen u linie pro laser 785 nm)



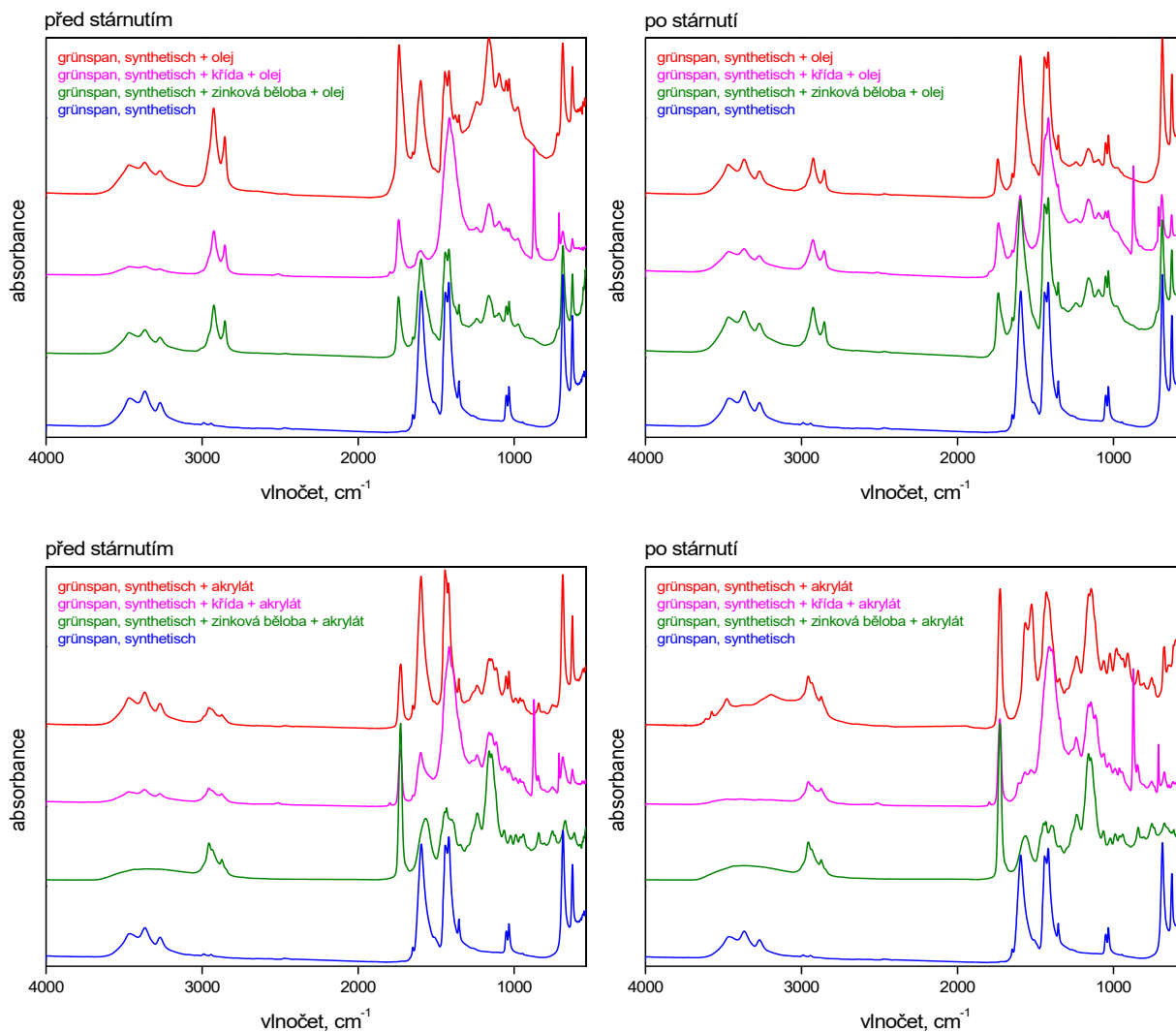
Obr. 4. Záznamy celkových barevných změn modelových vzorků během urychleného stárnutí. Stárnutí probíhalo při teplotě 55 °C a relativní vlhkosti 50 % po dobu 36 dní



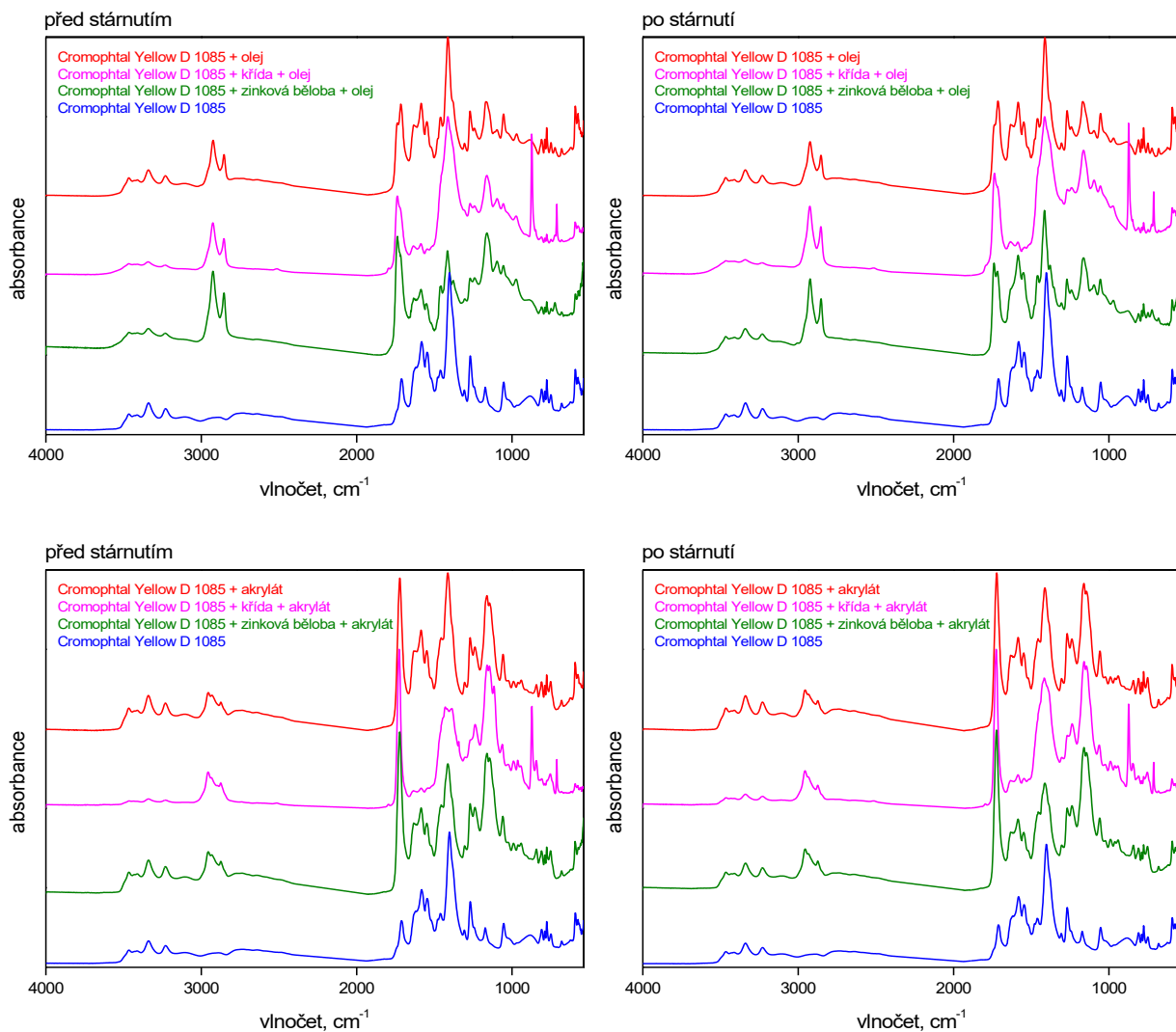
Obr. 5. FTIR spektra modelových vzorků pigmentu Oracet pink RF. FTIR spektra samotného pigmentu (modrá linie) a jeho modelových směsí s bělobami v oleji (nahore) i akrylovém pojivu (dole) před (vlevo) a po urychleném stárnutí (vpravo)



Obr. 6. FTIR spektra modelových vzorků pigmentu RT-143-D Cinquasia magenta. FTIR spektra samotného pigmentu (modrá linie) a jeho modelových směsí s bělobami v oleji (nahore) i akrylovém pojivu (dole) před (vlevo) a po urychleném stárnutí (vpravo)



Obr. 7. FTIR spektra modelových vzorků pigmentu grüspan, synthetisch. FTIR spektra samotného pigmentu (modrá linie) a jeho modelových směsí s bělobami v oleji (nahore) i akrylovém pojivu (dole) před (vlevo) a po urychleném stárutí (vpravo)



Obr. 8. FTIR spektra modelových vzorků pigmentu Cromophtal Yellow D 1085. FTIR spektra samotného pigmentu (modrá linie) a jeho modelových směsí s bělobami v oleji (nahore) i akrylovém pojivu (dole) před (vlevo) a po urychleném stárnutí (vpravo)