

IVANA KOPECKÁ, EVA SVOBODOVÁ



METODY PRŮZKUMU HISTORICKÝCH MATERIÁLŮ





IVANA KOPECKÁ, EVA SVOBODOVÁ

METODY PRŮZKUMU HISTORICKÝCH MATERIÁLŮ

GRADA PUBLISHING

Publikace vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury v rámci institucionálního financování na dlouhodobý koncepční rozvoj výzkumné organizace Národní technické muzeum (DKRVO, MK000023299) v letech 2016–2017.

Ivana Kopecká, Eva Svobodová

Metody průzkumu historických materiálů

Autorky:

Ing. Ivana Kopecká

RNDr. Eva Svobodová, Ph.D.

Recenze:

Ing. Karol Bayer

Ing. Jiřina Přikrylová

Vydala Grada Publishing, a. s.

U Průhonu 22, Praha 7

obchod@grada.cz, www.grada.cz

tel.: +420 234 264 401

jako svou 7297. publikaci

Odpovědná redaktorka Mgr. Věra Slavíková

Grafická úprava a sazba Robert Prokopec

Počet stran 96

První vydání, Praha 2019

Výtiskly Tiskárny Havlíčkův Brod, a. s.

© Grada Publishing, a. s., 2019

Cover & Layout Design © Robert Prokopec, 2019

Názvy produktů, firem apod. použité v knize mohou být ochrannými známkami nebo registrovanými ochrannými známkami příslušných vlastníků.

Upozornění pro čtenáře a uživatele této knihy

Všechna práva vyhrazena. Žádná část této tištěné či elektronické knihy nesmí být reprodukována a šířena v papírové, elektronické či jiné podobě bez předchozího písemného souhlasu nakladatele. Neoprávněné užití této knihy bude trestně stíháno.

ISBN 978-80-271-2606-4 (ePub)

ISBN 978-80-271-2605-7 (pdf)

ISBN 978-80-271-2240-0 Grada Publishing

ISBN 978-80-7037-314-9 Národní technické muzeum

Obsah

1. Úvod	7
2. Odběr vzorku a interpretace výsledků	9
3. Analytické metody, jejichž výstupem je obraz	13
3.1 Optická mikroskopie	14
3.2 Konfokální mikroskopie s rozμίtaným laserovým paprskem (CLSM, LSCM)	18
3.3 Rentgenografie a gamaografie	18
3.4 RTG-tomografie	20
3.5 Skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie (SEM)	20
3.6 UV fotografie	21
3.7 IR reflektoskopie (reflektografie)	23
4. Organická analýza	25
4.1 Histologické barvicí metody a kapkové reakce	27
4.2 Spektrální metody	28
4.2.1 Infračervená spektrometrie	29
4.2.2 Ramanova spektrometrie	37
4.2.3 UV/VIS molekulová absorpční spektrometrie	40
4.2.4 Hmotnostní spektrometrie (MS)	41
4.2.5 Laserové techniky	42
4.3 Rozdělovací (separační) analytické metody	45
4.3.1 Tenkovrstvá chromatografie (TLC)	46
4.3.2 Vysokotlaká (vysokoúčinná) kapalinová chromatografie (HPLC)	48
4.3.3 Iontové výměnná chromatografie (IEC)	49
4.3.4 Plynová chromatografie (GC)	50
4.3.5 Elektromigrační metody	52
5. Anorganická analýza	59
5.1 Metody prvkové analýzy	60
5.1.1 Rentgenfluorescenční analýza (XRF)	60

6 Metody průzkumu historických materiálů

5.1.2 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) 62

5.2 Strukturní (fázová) analýza 64

5.2.1 RTG strukturní difrakční analýza neboli prášková RTG difrakce 64

6. Průzkum fotografických materiálů 67

7. Speciální analytické metody a jejich kombinace 75

7.1 Datování radioaktivním uhlíkem $^{14}_6\text{C}$ (radiokarbonové datování) 79

7.2 Dendrochronologie 81

7.3 Radiačně indukovaná termoluminiscence 82

8. Závěr 85

Literatura 86

Použité prameny 86

Publikace, které předcházely této publikaci 89

Rejstřík 94



1. Úvod

Mají-li být výsledky analýz skutečně přínosem, musejí být správně interpretovány a jasně a srozumitelně formulovány i pro laiky v oblasti chemie. Publikace je určena především restaurátorům, kurátorům sbírek nebo historikům umění. Tedy těm, kteří nemají speciální přírodovědné znalosti. Měla by také upozornit na některé relativně nové, méně rozšířené, většinou i méně dostupné analytické metody, jejichž rozšíření je však jen otázkou času.

Publikace by také měla pomoci orientovat se ve výsledcích a závěrech chemických analýz, měla by představit ty analytické metody, které jsou při studiu historických materiálů používány nejčastěji, ukázat jejich možnosti i omezení i jejich nároky na odběr vzorku.

Chemická analýza historických materiálů – památek, sbírkových předmětů nebo uměleckých děl usiluje o získání exaktních (chemických a fyzikálních) informací o díle s cílem:

- Zjistit příčiny poruch a degradace materiálu.
- Navrhnout technologii restaurování.
- Stanovit optimální podmínky pro další uchování díla.
- Potvrdit autenticitu nebo upřesnit dataci díla.

Spolupráce přírodovědců s historiky umění a s restaurátory může být velmi přínosná, ovšem jen za předpokladu, že průzkum, respektive analýza, dává odpověď na konkrétní kvalifikovanou otázku a odpověď je správně interpretována. Je tedy třeba jasně formulovat problém – otázku, na kterou má analýza odpovědět. *Mělo by být samozřejmé, že se omezíme na analýzy, které skutečně na nějakou otázku mohou odpovědět.* Dále je třeba zvážit, je-li položená otázka natolik důležitá (nebo zajímavá), aby ospravedlnila odběr vzorku, neboť málokterý typ analýzy je skutečně neinvazivní, a je třeba zvážit i ekonomickou stránku konkrétní analýzy.

Potom je nutné formulovat, „co“ je třeba analyzovat pro zodpovězení dané otázky (např. *informaci o technice malby podá analýza pojiva, informaci jak sejmutou lakovou vrstvu podá analýza složení tohoto laku...*). Nakonec je třeba specifikovat, „jak“ analyzovat – jakou metodou a jakou technikou. Z dostupných metod by měla být zvolena ta analytická metoda, která na konkrétní otázku dává odpověď, zatíženou co nejmenší chybou.

Analýza historických materiálů má určitá specifika:

- Objem vzorku, který je eventuálně možné odebrat, je velmi malý, což samo o sobě použití některých analytických metod vylučuje.
- Chemická podstata analyzovaných materiálů je již s velkou pravděpodobností pozměněna – buď již způsobem přípravy, nebo způsobem aplikace (např. *změny ve struktuře terpenických pryskyřic v důsledku působení vysokých teplot během přípravy olejopryskyřičných laků*), nebo samotným stárnutím (např. *sítování olejů, denaturace bílkovin, rozpad polysacharidů*), nebo působením příměsí, které mohou jejich degradační procesy urychlovat (např. *těžké kovy jako součásti pigmentů mohou urychlovat degradaci bílkovinných pojiv nebo mohou reakcí s oleji tvořit tzv. mýdla*¹).
- Většinou se nejedná o jednu látku, ale o směs látek.

1 Mýdla nemusejí vznikat pouze reakcí hydroxidu sodného či draselného s mastnými kyselinami (oleji). Termínem zmydlení můžeme označit i esterifikaci (chemická reakce, při které z organické nebo anorganické kyslé kyseliny a alkoholu vzniká ester) olejů jinými kovy, např. kovy alkalických zemin (např. vápník, baryum) či těžkými kovy (nejčastěji olovem a zinkem), které jsou součástí pigmentů (např. křída, olovnaté běloby, zinkové běloby a dalších) nebo plniv barevné vrstvy. Dlouhodobým působením iontů kovů na oleje pak oleje degradují nejčastěji za vzniku stearatů a oxalátů (šťavelanů) těchto kovů.



2. Odběr vzorku a interpretace výsledků

Úspěch analýzy nezávisí jen na výběru vhodné analytické metody, ale také na výběru místa analýzy, respektive místa odběru vzorku. Vzorek pro analýzu musí být reprezentativní z hlediska zkoumaného materiálu, v rámci možností musí být co nejvíce homogenní a musí být odebrán v množství, které je pro zvolený typ analýzy dostatečné². Úzká spolupráce restaurátorů, přírodovědců a historiků umění je při zadávání analýz i interpretaci výsledků velmi nutná.

Obecně rozlišujeme analytické metody kvalitativní a kvantitativní. **Kvalitativní** metody podávají informace pouze o chemickém složení analyzovaných látek, čímž odpovídají na otázku „co?“ a používají se k identifikaci neznámých látek ve vzorku. **Kvantitativní** metody naopak zjišťují množství analyzované látky ve vzorku, odpovídají na otázku „kolik?“. Z hlediska odběru vzorku pak analytické metody dělíme na **nedestruktivní** (vzorek není při analýze zničen a může být eventuálně použit k dalšímu zkoumání) a **destruktivní** (v průběhu analýzy se vzorek zničí), případně **mikro-destruktivní** (vzorek či část vzorku, která je v průběhu analýzy zničena, je

2 Vyžaduje-li analytická metoda úpravu vzorku, musí se počítat s minimálními ztrátami vzorku během jeho úprav, a musí se tedy odebrat větší množství vzorku. Stejně tak i v případě, kdy restaurátor požaduje více analýz na téže vzorku, zejména jedná-li se o metody destruktivní.

velmi malá). Metody však mohou být nedestruktivní vzhledem k odebranému vzorku, avšak tento vzorek musí být pro analýzu z díla odebrán – tyto metody označujeme jako **invazivní** (vyžadují odběr vzorku). Jako metody **neinvazivní** označujeme ty metody, které nevyžadují odběr vzorku a jsou tak nedestruktivní vzhledem k dílu samotnému. Těmito metodami lze pak díla analyzovat i přímo v terénu, tzv. *in situ*.

Několik poznámek k odběru vzorků, které vycházejí z praktických zkušeností:

- Při odběru vzorků pro určení stratigrafie jednotlivých vrstev barevných nátěrů jsme většinou nuceni odebírat vzorky v hloubce záhybů a v úžlabích, neboť zbytky nátěrů se často dochovaly právě jenom v těchto hůře přístupných místech. Takto odebrané vzorky jsou sice reprezentativní z hlediska superpozice vrstev (posloupnosti vrstev), ale síla jednotlivých nátěrů, měřená v těchto „zátokových“ oblastech, může být vzhledem k převládajícím rovinným plochám díla zcela zavádějící.
- Má-li být stanovena „původní“ barevná úprava povrchu, pro mikroskopické zkoumání je nutné odebrat vzorek povrchové úpravy včetně materiálu podkladu. (Tím může být např. dřevo, kámen, kov...) Jedině tak je zaručeno, že nejspodnější vrstva bude skutečně ona hledaná původní úprava³.
- Vzorky pro analýzu pojiv barevné vrstvy malby by měly být odebrány vždy ještě před jakýmkoli restaurátorským zásahem (zpevnění, retuš, fixáž...). Kontaminace vzorku konzervačními a restaurátorskými materiály analýzu značně komplikuje, pokud ji zcela neznemožní⁴.
- Při odběru vzorku se obvykle snažíme o výběr nenápadného místa, které není v prvním plánu na očích, ale zároveň je třeba pro odběr vzorku nebo pro analýzu zvolit místo, které bude z hlediska výskytu nebo rozložení zkoumané látky reprezentativní. Například při analýze fixativu pastelů na papíře (*in situ*) je nutné analyzovat místo, kde se fixativ skutečně nalézá – oblast kresby, nikoli okraj podložky, kde s největší pravděpodobností žádný fixativ nebyl aplikován. Při analýze citlivé vrstvy fotografie (např. želatiny nebo kolodia) je možné analyzovat jakékoli místo fotografie, zatímco při analýze kovu tvořícího foto-

3 Analýza povrchových úprav historických dřevěných stavebních prvků je vždy diskutabilní. Jsme sice schopni popsat nejspodnější vrstvu, ale nemůžeme o ní s jistotou tvrdit, že je to vrstva původní, neboť obvykle není známo, kolikrát byl nátěr na okenních rámech v minulosti odstraněn (opálen). I zde je vhodné odebírat vzorky ze „skrytých“ míst, kde je větší pravděpodobnost, že nátěr nebyl v minulosti odstraněn.

4 Například po fixaci nástěnné malby konsolidační látkou na bázi akrylových pryskyřic je analýza pojiva velmi komplikovaná, ale po použití vaječné emulze je analýza původního pojiva již zcela nemožná (je detekována pouze použitá vaječná emulze).