

MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

**C6190 CHEMIE A METODIKY KONZERVOVÁNÍ PŘEDMĚTŮ Z
ANORGANICKÝCH MATERIÁLŮ II**

MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

CO NÁS ZAJÍMÁ?

- použité materiály
- technika malby
- přítomnost podkresby, pentimenti, přemaleb a předchozích zásahů

PROČ?

- datace díla
- autor
- provenience
- autenticita
- průzkum před konzervací/restaurováním



MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

MATERIÁLY POUŽITÉ V MALBÁCH

- pigmenty – materiály, které mění barvu odráženého světla selektivní absorpcí určitých vlnových délek (λ), výsledná barva je dána spektrem odražených λ ; převážně anorganické, nerozpustné v pojivech; přírodní (hlinky, minerály) nebo syntetické
- barviva – organická, rostlinného i živočišného původu, rozpustná v pojivech; k výrobě pigmentů vysrážením na neutrální podklad (např. karmínová červeň z červce nopálového na kamenci)
- pojiva – tvoří spojitou vrstvu pro částice pigmentu, převážně organické látky přírodního (oleje, žloutek) nebo syntetického (akrylátová pryskyřice) původu, často tvoří disperzní systémy
- plniva – nerozpustné minerály (křída, vápenec, apod.), které slouží k úpravě mechanických vlastností nebo nastavení objemu u drahých pigmentů



MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

STRUKTURA MALEB

- vícevrstevný systém

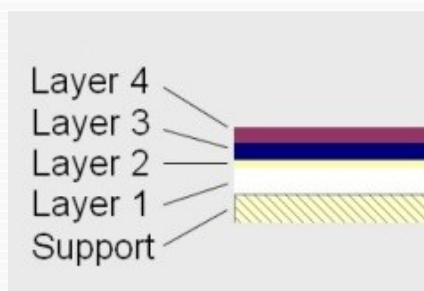


Fig. 1 Schéma struktury malby

- Vrstva 4 – lazura či ochranná laková vrstva
- Vrstva 3 – barevná vrstva (použití různých pigmentů spojených převážně organickými pojivy)
- Vrstva 2 – křídlová izolace
- Vrstva 1 – podkladová vrstva (křídlová, hlinková)
- Podklad – nejčastěji dřevěná deska nebo plátno

- heterogenní systém, anorganické i organické materiály
--> komplikace při analýzách



MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

STRUKTURA MALEB

- *podkresba (přípravná kresba)* = rozvržení kompozice v obrysech, obvykle tužkou, uhlem
- *pentimenti* = změna záměru autora v průběhu práce na obraze, někdy viditelné i ve výsledné verzi, ale často odhalitelné pouze pomocí reflektografických metod
- *přemalba* = odborná (autor, restaurátor) či neodborná (často laická veřejnost)
- *předchozí restaurátorské zásahy* → zdařilé či nezdařilé

PŘÍKLAD:

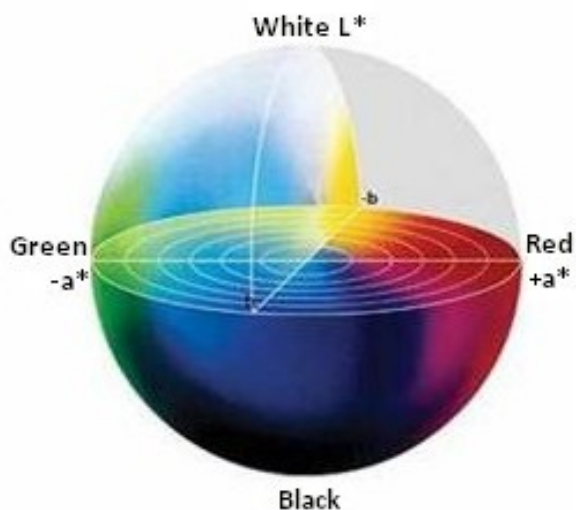
[HTTPS://WWW.NATIONALGALLERY.ORG.UK/UPLOAD/PDF/BILLINGE_CAMPBELL1995.PDF](https://www.nationalgallery.org.uk/upload/pdf/billinge_campbell1995.pdf)



MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

NEINVAZIVNÍ METODY

- kolorimetrie – sledování barevné změny



Koordináta L^* spojena se světlostí objektu ve škále od 0 (černá) do 100 (bílá)

Koordináta a^* ve škále od $-a^*$ (zelená) do $+a^*$ (červená)

Koordináta b^* ve škále od $-b^*$ (modrá) do $+b^*$ (žlutá)

Celková barevná změna: $\Delta E = E_2 - E_1 =$
$$\sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2}$$

Fig. 2 Barevný prostor CIE $L^*a^*b^*$



MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

NEINVAZIVNÍ METODY

- VIS/NIR reflexní spektrometrie
 - *FORS = fibre optics reflectance spectroscopy*
 - bodová analýza (ploška o průměru cca 3 mm)
 - výsledkem měření je **reflektance** – poměr odraženého světla ze vzorku a odraženého světla ze standardu
 - nižší citlivost
 - jednoduše použitelná, rychlá, přenosná a dostupná technika
 - výsledkem je spektrální a kolorimetrická informace



MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

NEINVAZIVNÍ METODY

- VIS/NIR reflexní spektrometrie

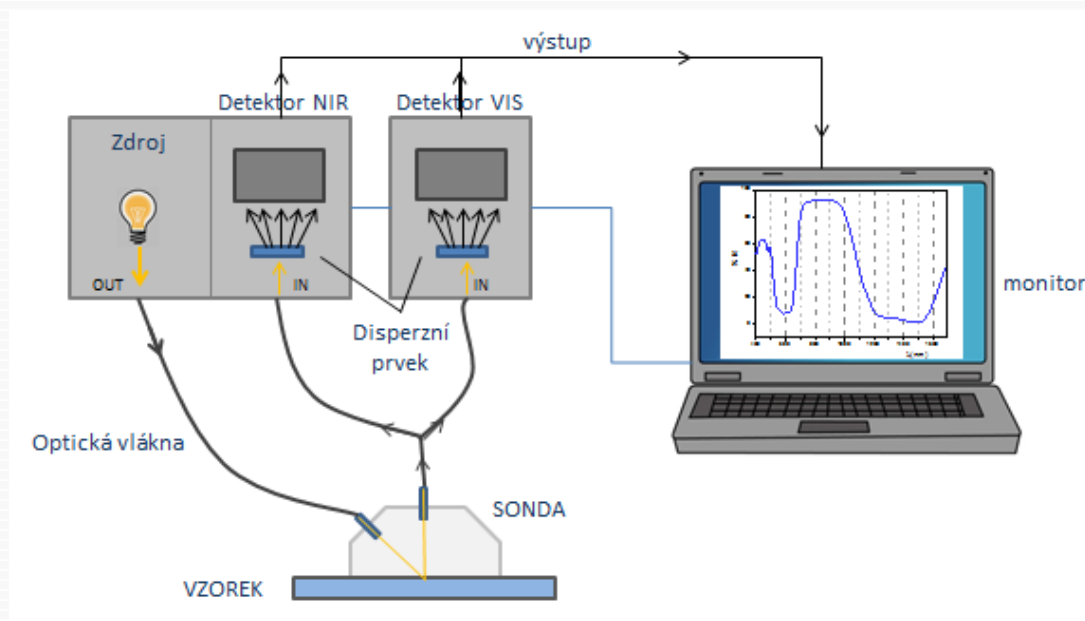


Fig. 3 Schéma FORS spektrometru

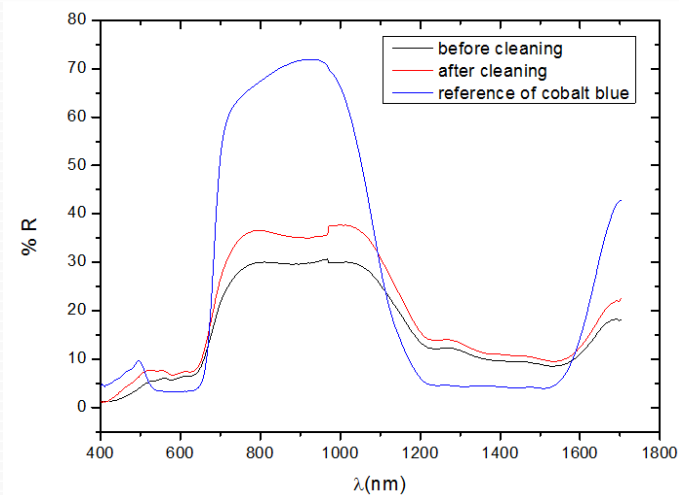


Fig. 4 FORS spektra

MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

NEINVAZIVNÍ METODY

- Multispektrální reflektografie
 - plošná analýza – až 1 m²
 - interakce mezi zářením ze zdroje a zkoumaným objektem a detekce zpětně odraženého záření 32 kanály (400 – 2500 nm)
 - umožňuje zobrazení vrstev pod povrchem pro lidské oko neviditelných
 - chromatických aberací prosté, rozměrově správné, rovnoměrně osvětlené výstupy
 - delší čas analýzy



MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

NEINVAZIVNÍ METODY

- Multispektrální reflektografie

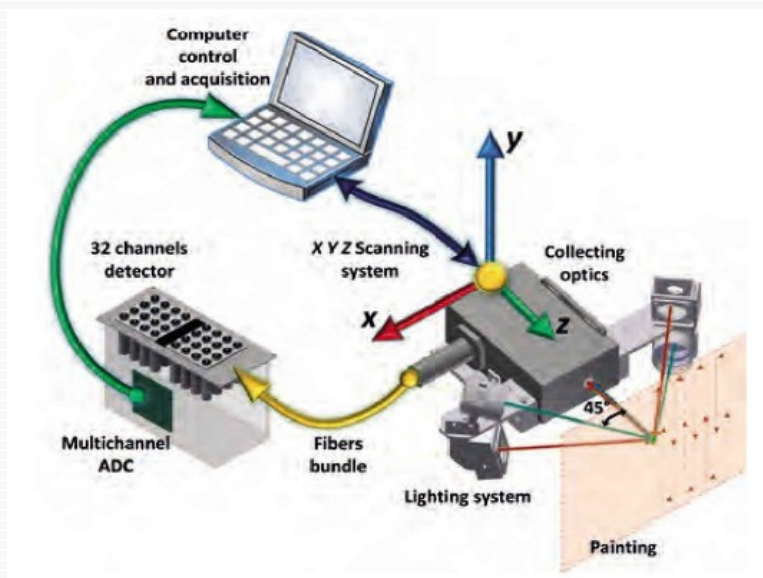


Fig. 5 Schematické znázornění multispektrálního scanneru



Fig. 6 Multispektrální scanner INO-CNR

MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

NEINVAZIVNÍ METODY

- Multispektrální reflektografie (VIS/NIR imaging)

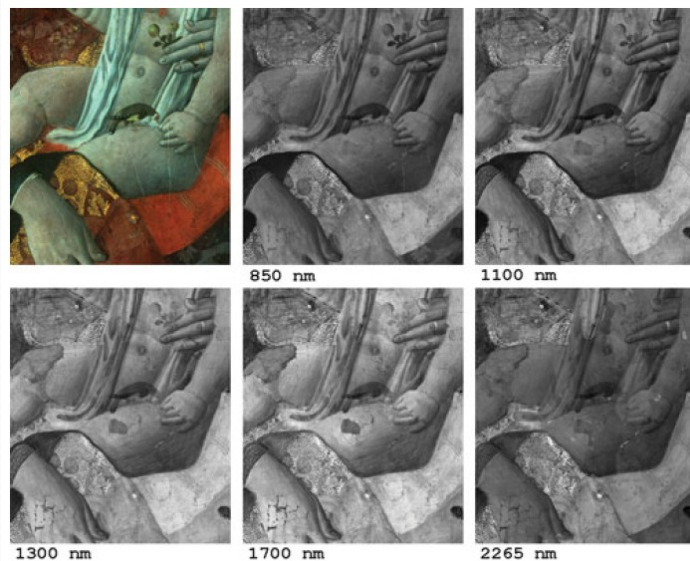


Fig. 7 Výstupem scanneru je celkem 32 snímků v různých vlnových délkách (zde příklad pěti)

- výsledek analýzy: dvourozměrná prostorová informace o objektu v různých vlnových délkách + spektrum každého zobrazeného bodu
- průhlednost vrstev malby obecně stoupá s rostoucí vlnovou délkou

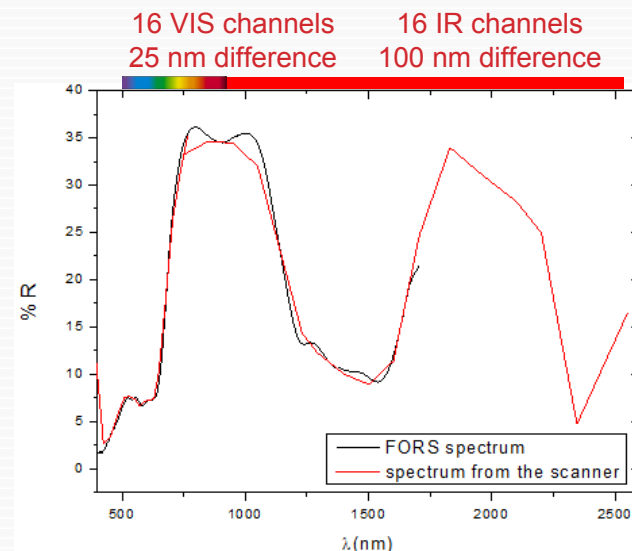


Fig. 8 Srovnání spekter získaných metodou FORS a multispektrálním scannerem



MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

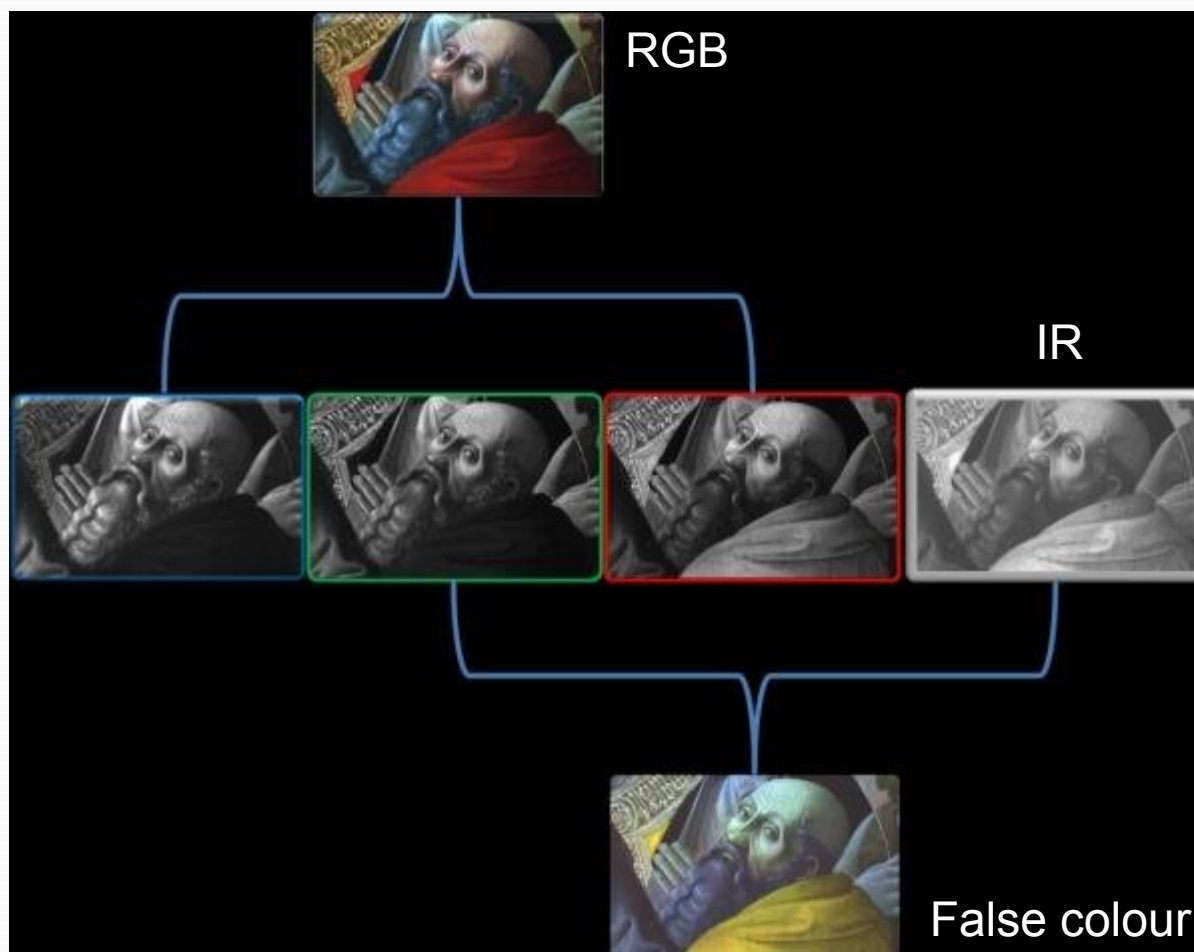


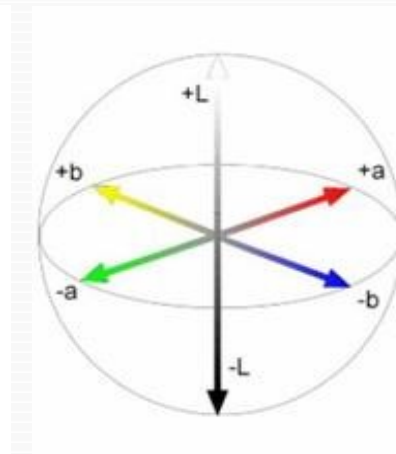
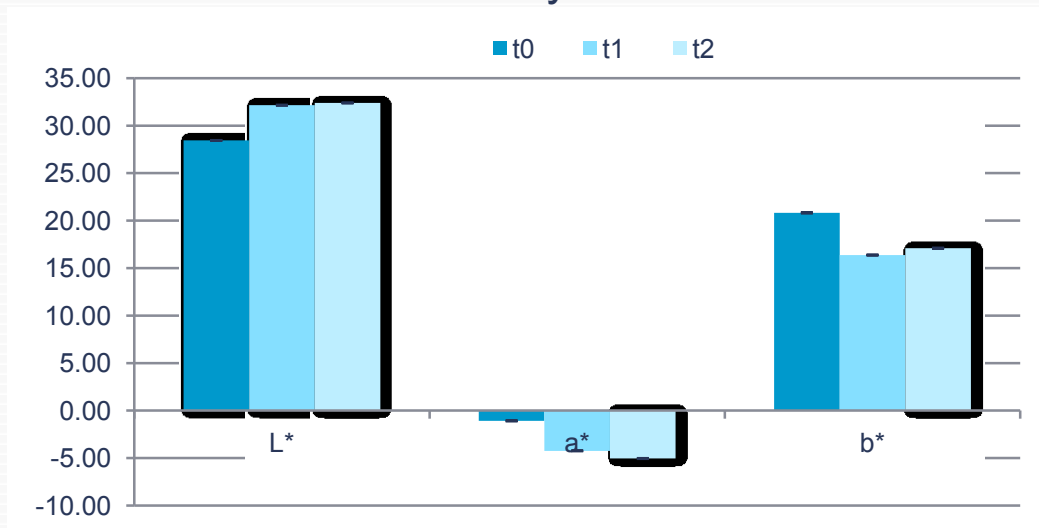
Fig. 9 Režim „false colour“



MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

NEINVAZIVNÍ METODY

- Vyhodnocení barevné změny



L^* ↑
 a^* ↓
 b^* ↓

Fig. 10 Změna koordinát $L^*a^*b^*$ před, během a po čištění

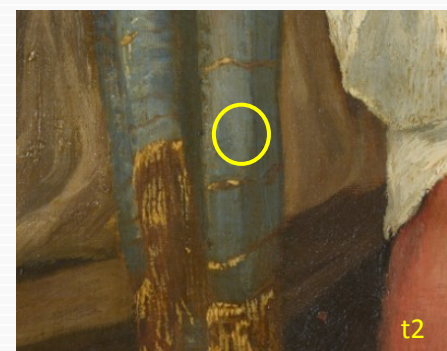
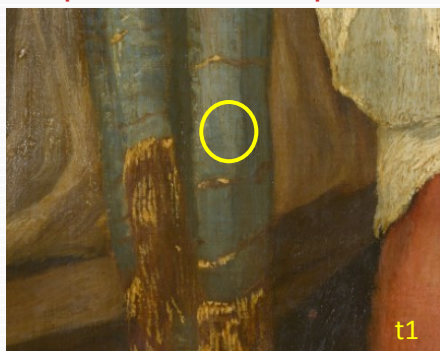
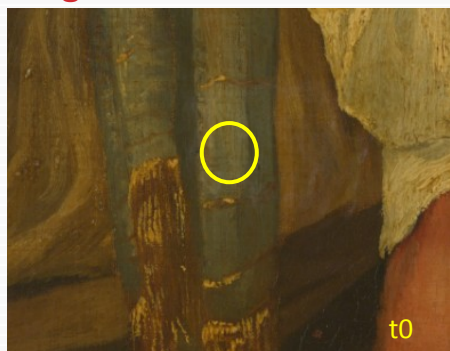


Fig. 11 Změna koordinát $L^*a^*b^*$ před, během a po čištění



MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

NEINVAZIVNÍ METODY

- Multispektrální reflektografie (VIS/NIR imaging)



RGB



IR

Fig. 12 Starý kytarista
- Pablo Picasso
starší plátno



MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

NEINVAZIVNÍ METODY

- Identifikace pigmentů

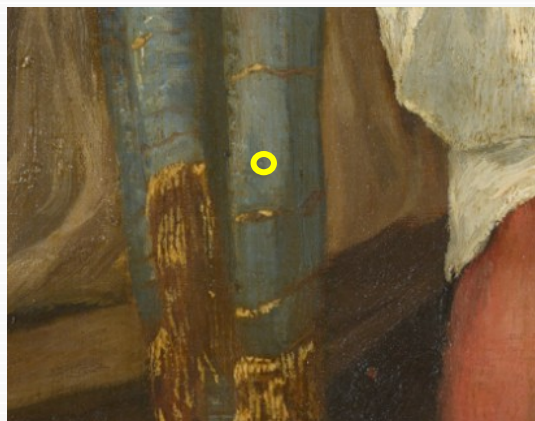
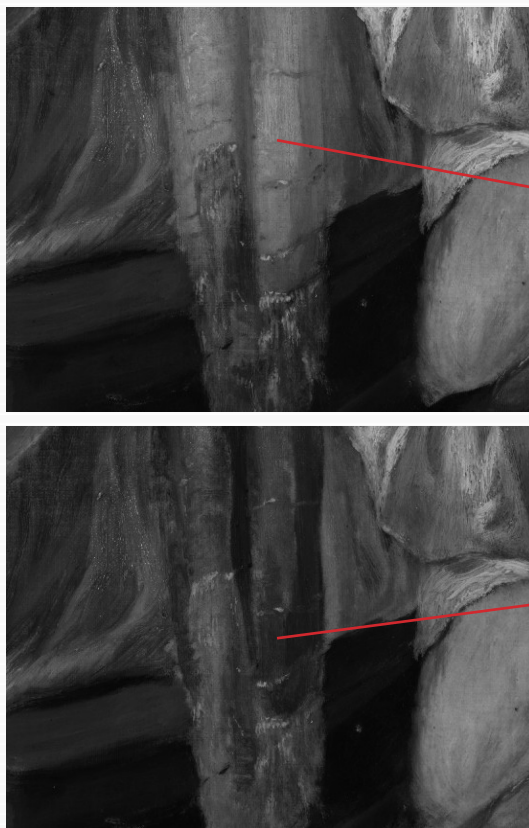
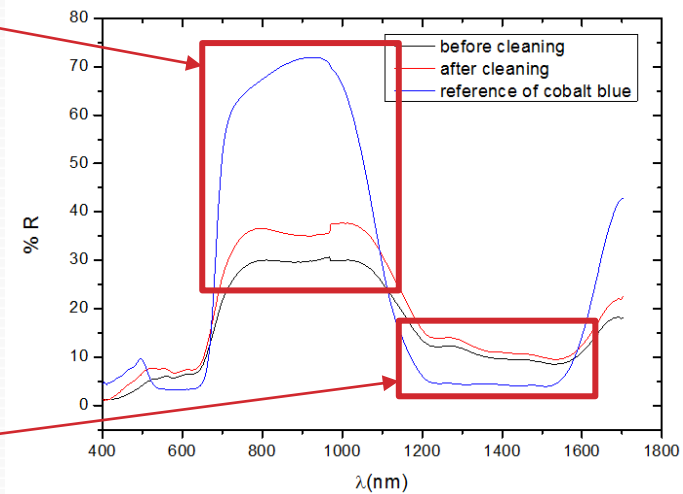


Fig. 13 Identifikace kobaltové modři, obrázky v RGB, 950 nm (nahore) a 1400 nm; naměřené spektrum



950 nm ~ reflexní pás



1400 nm ~ absorpční pás



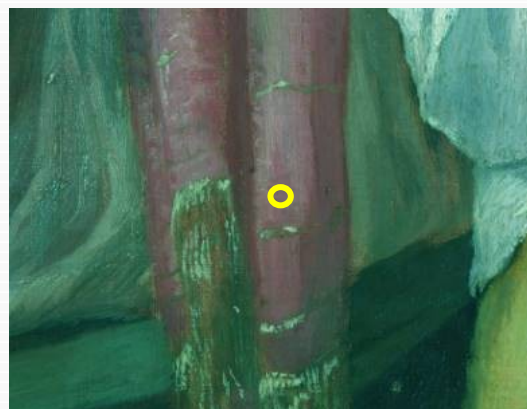
MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

NEINVAZIVNÍ METODY

- Identifikace pigmentů



RGB



FC 950 nm



FC 1600 nm



Fig. 14 Identifikace kobaltové modři, obrázky v RGB, 950 nm (nahore) a 1400 nm; naměřené spektrum



MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

NEINVAZIVNÍ METODY

- Rentgen-fluorescenční analýza (XRF)
- interakcí rentgenova záření s materiálem dochází k vyražení vnitřních elektronů z elektronového obalu
- vyražené elektrony jsou nahrazovány elektrony z vyšších energetických hladin, přičemž dochází k vyzáření energie odpovídající energetickému rozdílu jednotlivých hladin, která je charakteristická pro každý prvek
- vyzářené fotony jsou detekovány pomocí energiově-disperzního spektrometru (EDX), tedy rozlišeny na základě rozdílných energií, nebo vlnově-disperzního spektrometru (WDX) na základě rozdílných vlnových délek
- na základě získaného spektra lze určit **prvkové složení** měřeného materiálu

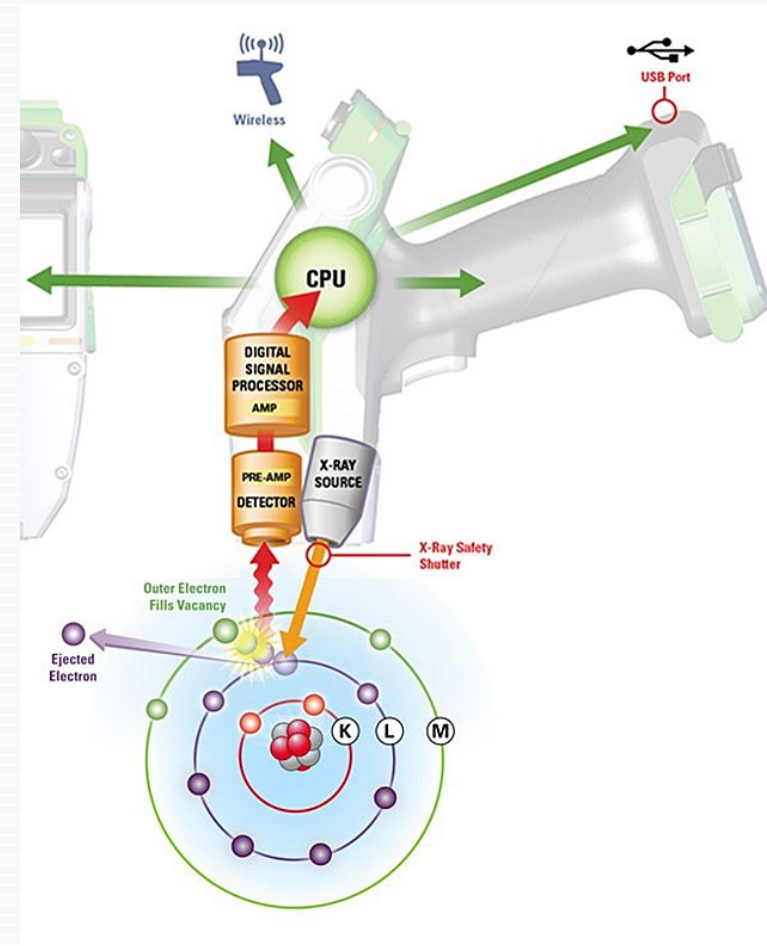


Fig. 15 Schéma principu XRF analýzy za použití ručního spektrometru



MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

NEINVAZIVNÍ METODY

- Rentgen-fluorescenční analýza (XRF)

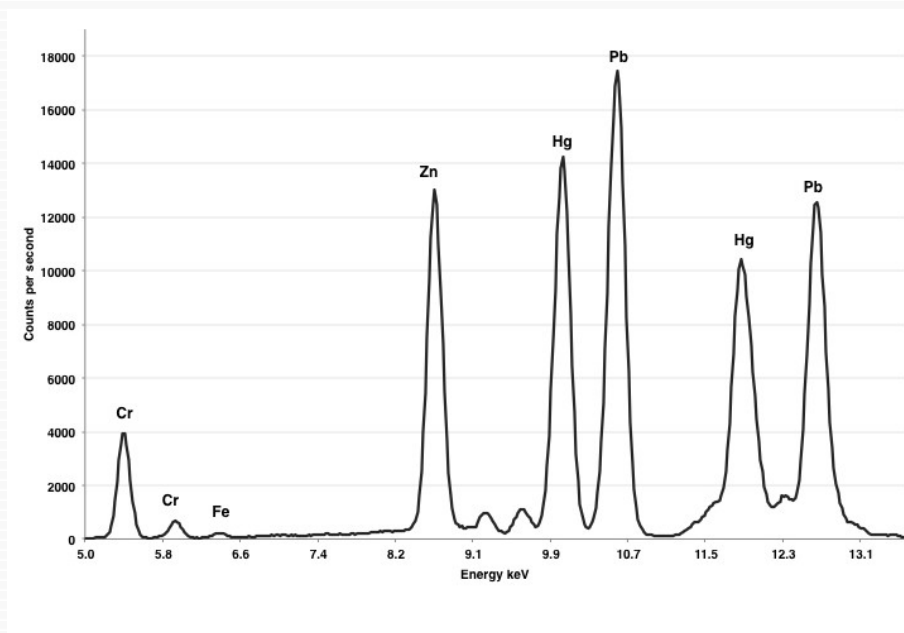


Fig. 16 Příklad XRF spektra



Fig. 17 Ruční XRF

ANALÝZY ODEBRANÝCH VZORKŮ/ŘEZŮ

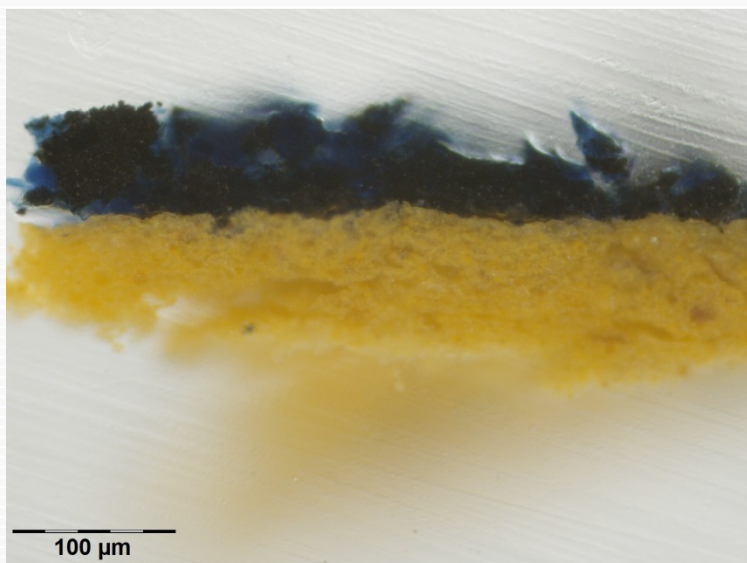


Fig. 18 Řez modelovým vzorkem malby

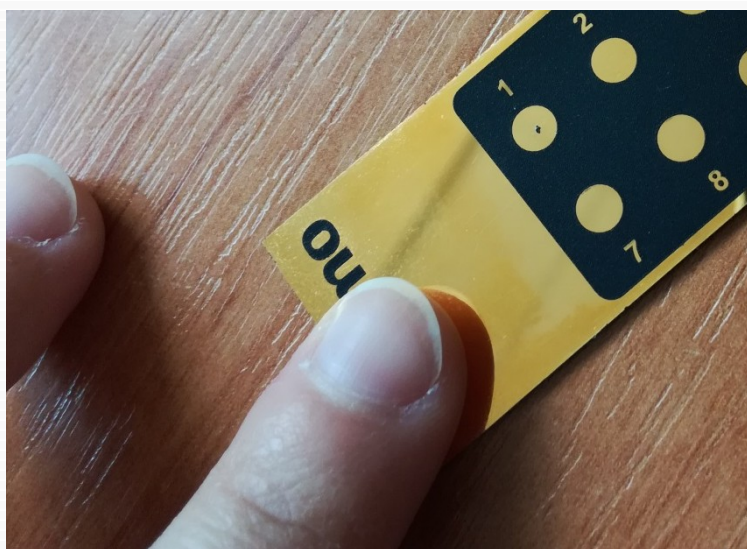


Fig. 19 Mikrovzorek odebraný pro IČ analýzu

mikroskopie

SEM-EDX

infračervená
spektroskopie

Ramanova
spektrometrie

prášková
mikrodifrakce

LIBS

LA-ICP-MS



MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

NEDESTRUKTIVNÍ METODY

- infračervená spektroskopie – molekulová spektrometrie, vlivem absorpce IR záření dochází k vibračním (a rotačním) přechodům, u kterých dochází ke změně dipólového momentu, absorbována je ta část spektra, která odpovídá energii vibrací atomů molekul, poloha charakteristických absorpčních pásů je dána jejich vlnově
- Ramanova spektroskopie – molekulová spektrometrie, podstatou Ramanova jevu je zářivý přechod, který nastane po interakci optického záření s molekulami látky, kdy dochází k nepružným srážkám; u nepružných srážek foton část své energie předá částici, tím ji excituje do vyššího rotačně- vibračního stavu a sám se odrazí s nižší energií, podmínkou je změna polarizovatelnosti molekuly; poskytuje tzv. *fingerprint* zkoumané látky

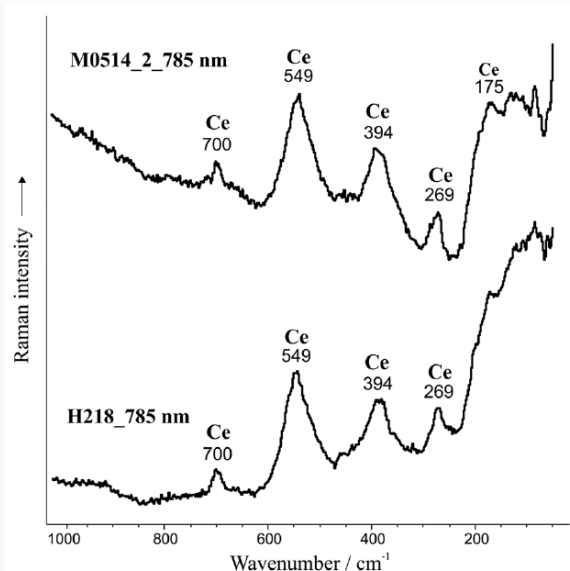


Fig. 20 Ramanova spektra

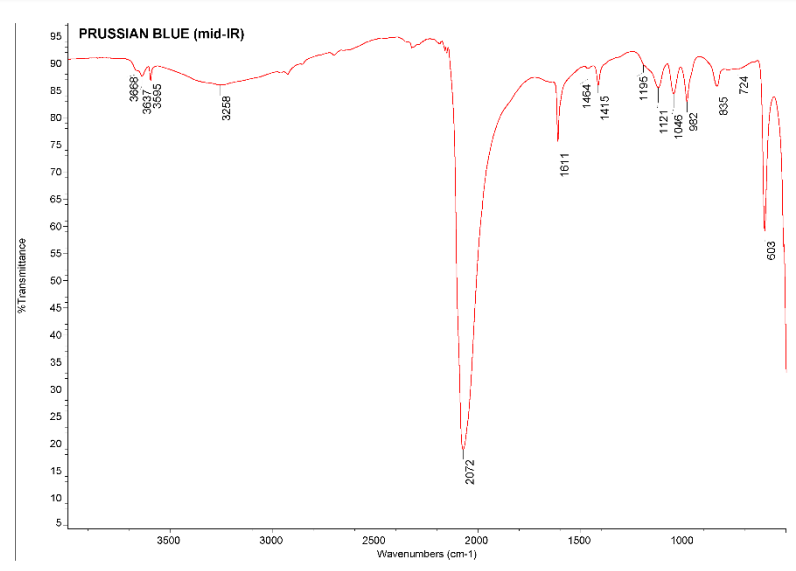


Fig. 21 IČ spektrum



MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

NEDESTRUKTIVNÍ METODY

- SEM-EDX – elektronová spektrometrie s energiově-disperzním spektrometrem, primárním zářením je vysokoenergetický elektronový svazek, prvková metoda, detekuje se charakteristické RTG záření
- prášková mikrodifrakce (mikro-XRD) - využívá vysokoenergetické rentgenovo záření k analýzám krystalických látek, kdy interakcí se vzorkem dochází k difrakci záření na krystalové mřížce; z poloh difraktovaného záření pak můžeme určit uspořádání atomů v krystalové mřížce a popsat strukturu nebo identifikovat přítomné fáze ve vzorcích

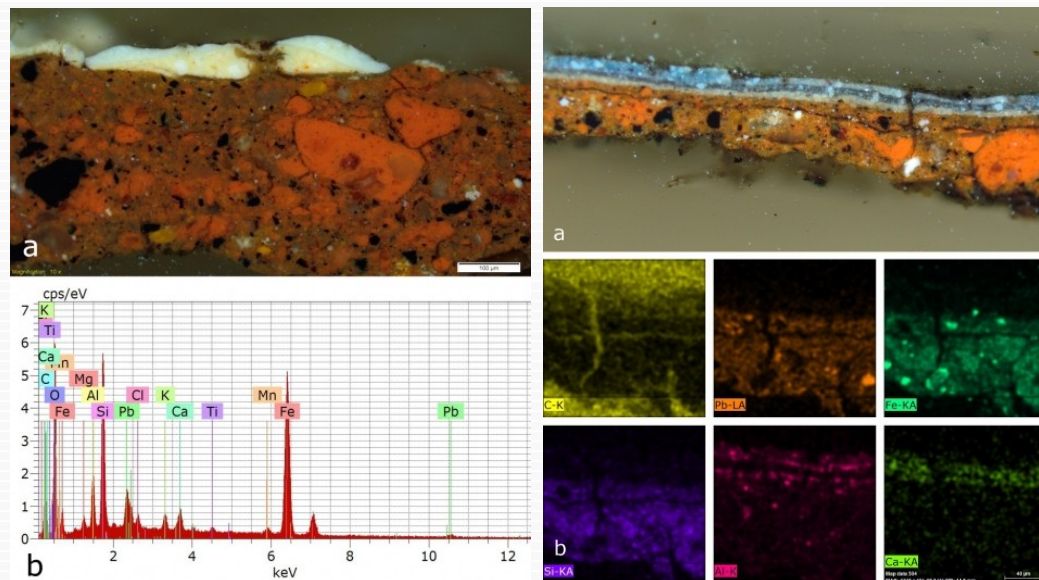


Fig. 22 Spektrum ze SEM-EDX + distribuční mapy jednotlivých prvků

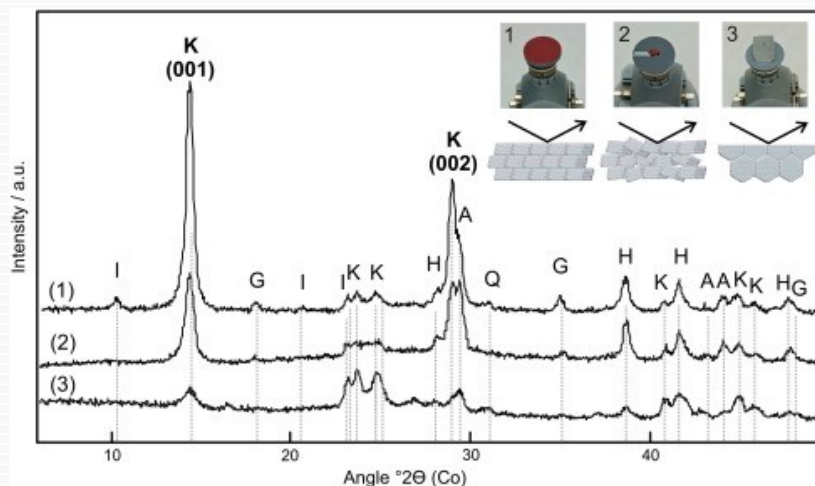


Fig. 23 Difraktogram získaný metodou micro-XRD



MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

MIKROINVAZIVNÍ METODY

- LA-ICP-MS - hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a laserovou ablací; umožňuje přímou analýzu pevných vzorků odpařením aerosolu z povrchu vzorku pomocí laserového svazku, který je nosným plynem unášen do hmotnostního spektrometru; vzniklé částice jsou ionizovány a ionty jsou následně detekovány a analyzovány na základě rozdílného poměru m/Z (hmotnost/náboj); vznik ablačních kráterů, lze analyzovat téměř všechny prvky, vysoká citlivost
- LIBS - spektroskopie laserem buzeného plazmatu; spektroskopická metoda, která využívá záření mikroplazmatu vznikajícího po dopadu laserového paprsku na povrch vzorku, přičemž dochází k emisi vlnových délek charakteristických pro prvky přítomné ve vzorku, prvková analýza, vznik ablačních kráterů, komplementární k XRF
- obě metody mají výborné prostorové rozlišení → lze je využít k mapování nebo hloubkovému profilování



MATERIÁLOVÁ ANALÝZA MALEB

- LIBS a LA-ICP-MS

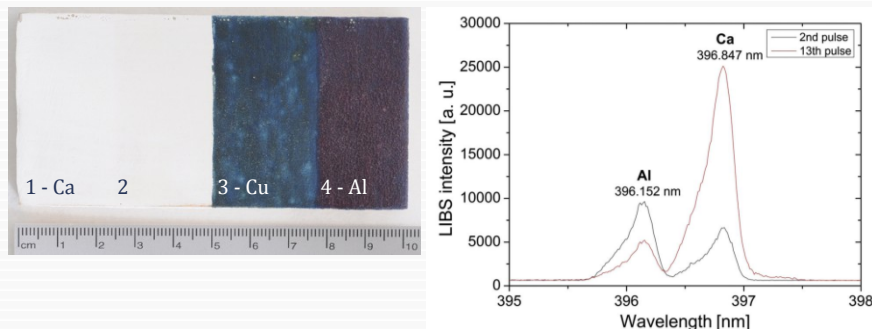


Fig. 23 Modelový vzorek + LIBS spektra

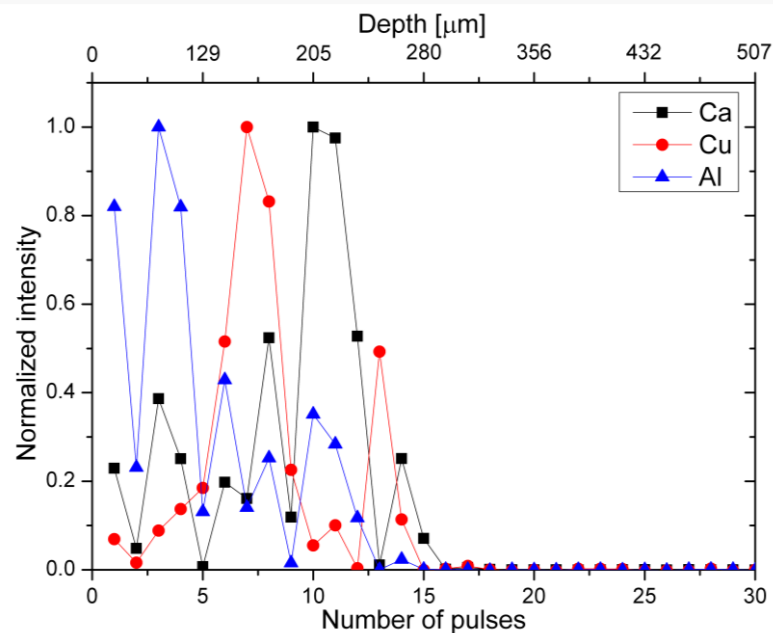


Fig. 24 Hloubkový profil modelového vzorku z LIBS spekter

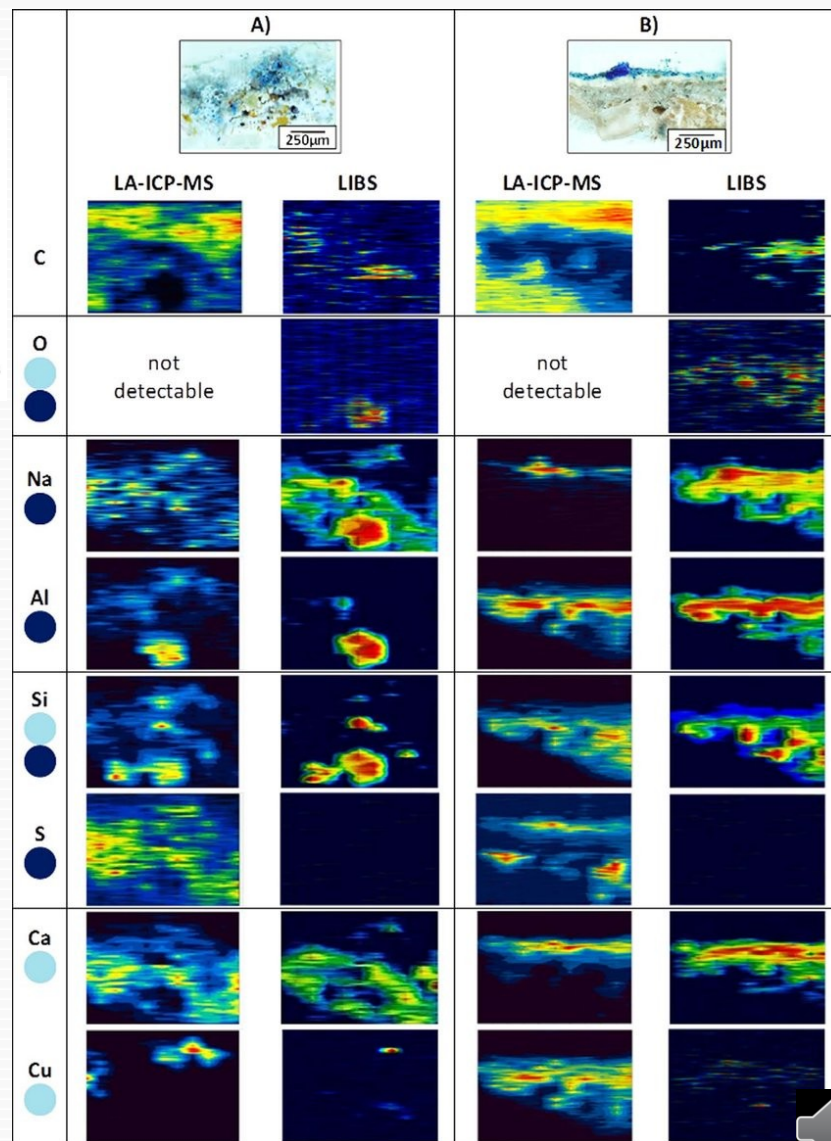


Fig. 25 Mapování na řezu vzorku malby



DĚKUJI ZA POZORNOST

ZDROJE:

Fig. 2 *Modelo CIE 1976 L*a*b** [online]. 22/02/2011 [accessed 2015-11-10]. Accessible from: <http://www.memoriagrafica.com/5/post/2011/02/modelo-cie-1976-lab.html>

Fig. 3 MILANO, E. Diploma thesis presentation

Fig. 5, 6 FONTANA R. et al.: *From Leonardo to Raffaello insights by VIS IR reflectography*. Acta Artis Academica, Praha, 2014.

Fig. 7 DAFFARA C. et al.: *Multispectral Infrared Reflectography to Differentiate Features in Paintings*. Microscopy and microanalysis, 17 (2011), 691-695.

Fig. 9 SALERNO E. et al.: *Analysis of Multispectral Images in Cultural Heritage and Archaeology*. Journal of Applied and Laser Spectroscopy, 1 (2014), 22-27.

Fig. 12 *Infrared reflectography* [online]. [accessed 2018-16-05]. Accessible from: <http://www.artic.edu/collections/conservation/revealing-picasso-conservation-project/examination-techniques/infrared>

Fig. 15 *XRF Technology* [online]. [accessed 2018-16-05]. Accessible from: <http://www.thermofisher.com/cz/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/elemental-analysis-information/xrf-technology.html>

Fig. 16 *The Analysis of Inorganic Pigments Using Spectrometric Techniques* [online]. [accessed 2018-18-05]. Accessible from: <https://theunvarnishedtruth.mcmaster.ca/the-analysis-of-inorganic-pigments-using-spectrometric-techniques/>

Fig. 17 *DELTA R&D Handheld XRF Analyzer* [online]. [accessed 2018-18-05]. Accessible from: https://innovx.ca/DELTA_R_D.html

Fig. 20 KOŠAŘOVÁ V. et al.: *Microanalysis of clay-based pigments in painted artworks by the means of Raman spectroscopy*. Journal of Raman Spectroscopy, 44 (2013), 1570-1577.

Fig. 21 *Database of ATR-FT-IR spectra of various materials* [online]. [accessed 2020-12-05]. Accessible from: http://lisa.chem.ut.ee/IR_spectra/paint/pigments/prussian-blue/

Fig. 22 ZAGORA J.: *SEM-EDX Pigment Analysis and Multi-Analytical Study of the Ground and Paint layers of Francesco Fedrigazzi's painting from Kostanje*. Available from: <https://doi.org/10.4000/ceroart.3248>

Fig. 23 HRADIL D. et al.: *Microanalysis of clay-based pigments in paintings by XRD techniques*. Microchemical Journal, 125 (2016), 10-20.

Fig. 25 SYTA O. et al.: *Elemental imaging of heterogeneous inorganic archaeological samples by means of simultaneous laser induced breakdown spectroscopy and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry measurements*. Talanta, 179 (2017), 784-791.

PODĚKOVÁNÍ:

Obrázky č. 4, 8, 10, 11, 13 a 14 pochází z projektu zpracovaném v rámci pracovní stáže Erasmus+ v Istituto Nazionale di Ottica, Florencie, Itálie pod vedením Jany Striové, Ph.D. a prof. Raffaely Fontana.

ZDROJE:

FONTANA R. ET AL.: FROM LEONARDO TO RAFFAELLO INSIGHTS BY VIS IR REFLECTOGRAPHY, PRAHA, 2014.

KLOUDA, P.: MODERNÍ ANALYTICKÉ METODY. 2. UPR. A DOPL. VYD. OSTRAVA: PAVEL KLOUDA, 2003, ISBN 8086369072.

POSPÍŠILOVÁ E.: USE OF NON-INVASIVE OPTICAL TECHNIQUES IN THE ANALYSIS AND MONITORING OF THE RESTORATION PROCESS OF 19TH CENTURY PAINTING (ERASMUS + TRAINEESHIP FINAL REPORT)

FYZIKÁLNÍ PRINCIP LIBS [ONLINE]. 2014-11-09 [ACCESSED 2016-10-10]. ACCESSIBLE FROM:

[HTTP://LIBS.FME.VUTBR.CZ/INDEX.PHP/TEORIE/FYZIKALNI-PRINCIP-LIBS-ZAKLADY](http://libs.fme.vutbr.cz/index.php/teorie/fyzikalni-princip-libs-zaklady)

MINERÁLNÍ PIGMENTY A BARVIVA [ONLINE]. [ACCESSED 2018-16-05]. ACCESSIBLE FROM:

[HTTP://GEOLOGIE.VSB.CZ/LOZISKA/SUROVINY/PIGMENTY_BARVIVA.HTML](http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/pigmenty_barviva.html)