

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

<b>1. Úvod</b>	<b>7</b>
<b>2. Odběr vzorku a interpretace výsledků</b>	<b>9</b>
<b>3. Analytické metody, jejichž výstupem je obraz</b>	<b>13</b>
3.1 Optická mikroskopie	14
3.2 Konfokální mikroskopie s rozšířeným 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
<b>4. Organická analýza</b>	<b>25</b>
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 (vysokoučinná) kapalinová chromatografie (HPLC)	48
4.3.3 Ionově výměnná chromatografie (IEC)	49
4.3.4 Plynová chromatografie (GC)	50
4.3.5 Elektromigrační metody	52
<b>5. Anorganická analýza</b>	<b>59</b>
5.1 Metody prvkové analýzy	60
5.1.1 Rentgenfluorescenční analýza (XRF)	60

<b>6</b>	<b>Metody průzkumu historických materiálů</b>	
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
<b>6.</b>	<b>Průzkum fotografických materiálů</b>	<b>67</b>
<b>7.</b>	<b>Speciální analytické metody a jejich kombinace</b>	<b>75</b>
7.1	Datování radioaktivním uhlíkem $^{14}_6\text{C}$ (radiokarbonové datování)	79
7.2	Dendrochronologie	81
7.3	Radiačně indukovaná termoluminiscence	82
<b>8.</b>	<b>Závěr</b>	<b>85</b>
	<b>Literatura</b>	<b>86</b>
	Použité prameny	86
	Publikace, které předcházely této publikaci	89
	<b>Rejstřík</b>	<b>94</b>



# 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 sejmout 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<sup>1</sup>*).
- 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 kyslíkaté 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 stearátů 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 dostatečné<sup>2</sup>. 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 témže 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 úprava<sup>3</sup>.
- 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 neznemožní<sup>4</sup>.
- 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).

grafický obraz je nutné analyzovat tmavá místa fotografie, kde je koncentrace kovu nejvyšší.

Jak už bylo na počátku řečeno, při zadávání analýzy, tak i při interpretaci výsledků je nutná úzká spolupráce přírodovědce, restaurátora a historika umění. Přitom je třeba skládat informace ze všech oblastí chemie, které se restaurování a konzervace památek zásadně dotýkají. Jsou to:

### a) Historie chemie jako přírodovědné disciplíny

Znát dobové technologické možnosti umělců, tedy vědět, které chemické poznatky mohli ve své umělecké tvorbě použít. Tyto informace mohou být důležité nejen pro potvrzení autenticity<sup>5</sup> díla, ale také při volbě analytické metody. (Pomáhají vymezit škálu materiálů, které mohly být v dané době použity.)

### b) Historie restaurování

Je velmi užitečné mít dostatek informací o chemických prostředcích, které byly nebo mohly být v minulosti k restaurování a konzervaci používány, znát jejich složení a způsob stárnutí. Tyto znalosti mohou přispět k interpretaci výsledků chemické analýzy.

### c) Analytická chemie

Zabývá se analýzou, tedy studiem materiálového složení díla nebo jeho korozních produktů. Tento obor, který se stále vyvíjí, zahrnuje řadu citlivých analytických metod.

Optimální volbou by měla být metoda reprodukovatelná<sup>6</sup>, maximálně citlivá a zatížená co nejmenší chybou. Ideálně by tato metoda měla být také dostupná – a to i ekonomicky. Je na přírodovědci, aby na základě svých znalostí a zkušeností analytickou metodu vybral, respektive aby při jejím výběru učinil jen přijatelné kompromisy<sup>7</sup>.

5 Pojem autenticita není jednoznačně definován, v rámci památkové péče se její výklady různí. Velmi obecně ji však lze specifikovat jako pravost, hodnověrnost či původnost.

6 Reprodukovatelnost metody je schopnost analytické metody získat ideálně stejné výsledky při analýze téhož vzorku (analytu) měřeného různými pracovníky na přístrojích v různých laboratořích; viz norma ČSN ISO 5725: Přesnost (správnost a shodnost) metod a výsledků měření.

7 Nemá smysl analyzovat IR spektrometrií látky, které mají v IR oblasti velmi slabou či vůbec žádnou odezvu, např. symetrické molekuly nebo molekuly s lineární strukturou – jako jsou rumělka (HgS) či řada oxidů kovů (zinková běloba – ZnO, minium – PbO·PbO<sub>2</sub> apod.). Je-li ovšem barevná vrstva obsahující např. zinkovou bělobu (ZnO – oxid zinečnatý) pojena olejem, s velkou pravděpodobností budou v IR spektru nalezeny vibrační pásy příslušející stearátu zinečnatému, který vzniká dlouhodobým působením oleje na ionty zinku. Ačkoliv oxid zinečnatý sám o sobě vykazuje velmi slabou odezvu v IR oblasti, může být přesto nepřímo identifikován.