

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra analytické chemie

Spektrální metody při ověřování pravosti

uměleckých děl

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor:

Bc. Zdena Holubová

Studijní obor:

Učitelství chemie a biologie pro SŠ

Vedoucí práce:

prof. RNDr. Karel Lemr, Ph.D.

Konzultant práce:

Mgr. Štěpán Dostál

2023 Olomouc

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Souhlasím s tím, aby má práce byla zpřístupněna v knihovně Katedry analytické chemie, Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci a v informačním systému Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci 28. 4. 2023



.....
podpis

Děkuji mému vedoucímu práce, prof. RNDr. Karlu Lemrovi, Ph.D. za ochotnou pomoc, cenné rady a vřídnost během celého vypracování této práce. Dále chci poděkovat Mgr. Štěpánu Dostálovi a RNDr. Lukáši Kučerovi, Ph.D. za všechny konzultace, rady a pomoc během experimentální části práce. Také děkuji MgA Lucii Bobkové a doc. MgA. Adamovi Pokorném, Ph.D. z Akademie výtvarných umění v Praze za poskytnutí vzorků k analýze.

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora: Bc. Zdena Holubová

Název práce: Spektrální metody při ověřování pravosti uměleckých děl

Typ práce: *diplomová*

Pracoviště: *Katedra analytické chemie*

Vedoucí práce: prof. RNDr. Karel Lemr, Ph.D.

Konzultant práce: Mgr. Štěpán Dostál

Rok odevzdání práce: 2023

Anotace: Teoretická část diplomové práce zpracovává téma padělání obrazů a odhalování padělků. Nejdříve je podán přehled známých padělatelů (Icilio Joni, Jan van Eyck, Han van Meegeren, Eric Hebborn, Tom Keating, Lothar Malskat, Mark Landis a Wolfgang Beltracchi) s ukázkami některých falz a technik, které tato falza odhalily. Dále byl sepsán souhrn materiálů využívaných při tvorbě obrazů (podkladové materiály, pigmenty, pojiva a laky) a metody urychleného stárnutí, kterou padělatelé používají k vytvoření falz. Také byl podán přehled analytických spektrálních technik využívajících se při zkoumání obrazů včetně ověřování jejich pravosti. Mezi zmíněné metody patří rentgenová fluorescenční analýza, hmotnostní spektrometrie, Ramanova spektrometrie a infračervená spektrometrie. Experimentální část se zabývá použitím ATR-FTIR spektrometrie při ověřování stáří vzorků, které byly urychleně stárnuty. Získaná data ukazují na pokles signálu valenčních vibrací C-H a C=O (zde v esteru) se stářím vzorku. Naměřená spektra byla rovněž zpracována analýzou hlavních komponent. K variabilitě vzorků významně přispíval použitý pigment a pro sledování stárnutí se jeví vhodné sledovat přímo signály uvedených vibrací. Zkušenosti, které byly získány zpracováním této práce, byly využity pro tvorbu aktivity určené žákům víceletých gymnázií a středních škol zaměřených na chemii.

Klíčová slova: padělky obrazů, padělatelé, urychlené stárnutí, infračervená spektrometrie, ATR-FTIR, degradace malby, stárnutí obrazu

Počet stran: 103

Počet příloh: 1

Jazyk: Český

Bibliographical identification:

Author's first name and surname: Bc. Zdena Holubová

Title: Spectral methods in verifying the authenticity of works of art

Type of the thesis: *master's*

Department: *Department of Analytical Chemistry*

Supervisor: prof. RNDr. Karel Lemr, Ph.D.

Consultant: Mgr Štěpán Dostál

The year of submission: 2023

Annotation: The theoretical part of the thesis deals with the topic of forgery of paintings and detection of forgeries. First, an overview of well-known forgers (Icilio Joni, Jan van Eyck, Han van Meegeren, Eric Hebborn, Tom Keating, Lothar Malskat, Mark Landis and Wolfgang Beltracchi) is given, with examples of some forgeries and techniques that revealed these forgeries. Furthermore, a summary of the materials used in the creation of images (base materials, pigments, binders and varnishes) and articulated aging method used by forgers to create fakes was written. An overview of analytical spectral techniques used in the examination of images, including the verification of their authenticity, was also given. The methods mentioned include X-ray fluorescence analysis, mass spectrometry, Raman spectrometry and infrared spectrometry. The experimental part deals with the use of ATR-FTIR spectrometry in verifying the age of samples that have been rapidly aged. The obtained data show a decrease in the signal of C-H and C=O valence vibrations (here in the ester) with the age of the sample. The measured spectra were also processed by principal component analysis. The pigment used contributed significantly to the variability of the samples, and for monitoring aging it seems appropriate to directly monitor the signals of the mentioned vibrations. The experience that was gained by processing this work was used to create an activity intended for students of multi-year gymnasiums and secondary schools focused on chemistry.

Keywords: painting forgeries, forgers, artificial aging, infrared spectrometry, ATR-FTIR, painting degradation, painting aging

Number of pages: 103

Number of appendices: 1

Language: Czech

Obsah

1	ÚVOD	9
2	TEORETICKÁ ČÁST	10
2.1	Padělání obrazů	10
2.2	Motivace padělatelů	11
2.3	Materiály použité padělateli	22
2.4	Degradace malby	26
2.5	Urychlené stárnutí falzifikátů	27
2.6	Zkoumání pravosti uměleckých děl	28
2.7	Spektrální metody využívané při zkoumání pravosti uměleckých děl	29
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	34
3.1	Analyzované vzorky	34
3.2	Instrumentace	36
4	VÝSLEDKY A DISKUSE	36
4.1	Modrá malba	36
4.1.1	Modrá malba na křídlovém podkladu	37
4.1.2	Modrá malba na emulzním podkladu	46
4.2	Bílá malba	55
4.2.1	Bílá malba na křídlovém podkladu	55
4.2.2	Zinková běloba na emulzním podkladu	63
4.3	Hnědá malba	72
4.3.1	Hnědá malba na křídlovém podkladu	72
4.3.2	Hnědá malba na emulzním podkladu	81
4.4	Porovnání výsledků ATR-FTIR analýz jednotlivých maleb	90
4.5	Analýza hlavních komponent	91
4.6	Využití ve výuce	94
5	ZÁVĚR	95
6	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	97
7	SEZNAM ZKRATEK	102
8	SEZNAM PŘÍLOH	103

1 ÚVOD

Padělání uměleckých děl je stále aktuálním problémem, který trápí instituce a sběratele po celém světě. Padělatelé se použitými materiály snaží co nejvíce napodobit původní dílo autora. K dokonalému oklamání používají urychlené stárnutí, díky kterému napodobí vzhled starého obrazu. K ověřování pravosti uměleckých děl se používají mimo jiné spektrální metody chemické analýzy, jejichž výhoda spočívá většinou v jejich nedestruktivní a rychlé analýze. Na rozdíl od destruktivních metod však často poskytují méně informací o vzorku. V předkládané práci je ověřováno použití infračervené spektrometrie konkrétně metody zeslabeného úplného odrazu (ATR-FTIR) v analýze povrchu urychleně stárnutých vzorků různých maleb, které byly poskytnuty Akademií výtvarných umění v Praze.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Padělání obrazů

Za obraz můžeme považovat umělecké dílo, které je většinou dvourozměrné, často obdélníkovitého nebo čtvercového tvaru. Nejčastěji se setkáváme s obrazy zavěšenými na zdi. [1] V současnosti není známo, kdy přesně vzniknul první závěsný obraz. Jako možné období se udává 14.-15. století v Itálii. Umělci začali upouštět od gotických nástěnných maleb s biblickými příběhy a s počátkem renesance se začali více zajímat o realistické motivy lidí a přírody. Také začali využívat perspektivu a při malování se více věnovali detailům. Umění se stávalo realističtější, mnoha lidem se zdálo krásnější, a to pomáhalo zvyšovat poptávku. [2] V tomto období začali lidé oceňovat více díla konkrétních umělců a jejich malířské styly, než klasické typy obrazů a techniky. Bohatí lidé začali sbírat umění a byli ochotni za ně platit značné sumy. Předháněli se v tom, kolik a jaká díla budou vlastnit. S neustále zvyšující se poptávkou se začaly vyskytovat kopie děl, některé byly vytvořeny samotným autorem, jiné ne. [3,4] Kopie mají více účelů. Může se jednat například o využití ve výuce umění, ve výzkumu nebo slouží k nahrazení originálu na výstavách restaurování nebo jejich konzervaci. Některé kopie jsou ale tvořeny s úmyslem někoho oklamat a uvést v omyl. [3]

Padělatelství lze rozdělit do čtyř kategorií. Do první kategorie patří namalování padělků. Padělky jsou padělatelem úmyslně vytvořené kopie obrazů, které mají působit jako původní pravý originál, který měl údajný autor namalovat. Tímto padělek získá vyšší prodejní cenu. Tato díla musí být vytvořena s maximální přesností a materiálním složením, aby dokázala oklamat i metody zkoumající jejich pravost. Druhou kategorií je tvorba podvrhů. Na rozdíl od padělků, podvrhy jsou díla, která padělatelé malují tak, aby odpovídala stylu autora, kterému chtějí dílo připisat a často je začnou nabízet jako jejich dávno ztracená díla. Snaží se dodržet materiálové složení odpovídající tomu, které používal autor. Vytvoření podvrhu je mírně jednodušší než tvorba padělku, ale je potřeba mít nějaké originální dílo jako předlohu, ze které může padělatel kopírovat autorův styl. Ve třetí kategorii najdeme díla, která mají lživé údaje dokládající jeho původ a historii. Mezi takové doklady patří zfalšovaná razítka galerií, kupní smlouvy, soupisy majetku aj. V poslední kategorii se vyskytuje podvodné jednání lidí vydávající se za znalce umění, kteří podvodně přiřadí k jinému autorovi, jehož díla jsou více ceněna. Podvodné jednání

může být i obrácené. Podvodník, tvářící se jako pravý znalec děl, může přesvědčit prodávajícího, že dílo, které vlastní, nemá žádnou hodnotu a snaží se jej levně koupit a následně draze prodat. Zkušený padělatel se bude kromě tvorby falzifikátu, ať už padělků, nebo podvrhu, zabývat i falešnými doklady o původu díla, ale také bude hledat znalce, kteří mu pomohou falešné dílo prodat jako pravé. [4]

Úspěšní padělatelé musí kromě uměleckých dovedností disponovat i znalostí historické doby, do které chtějí své dílo zařadit. Neméně důležitá je znalost používaných materiálů i metod umělce, kterému má být dílo připisováno. Falsifikátor musí výborně znát charakteristické zvláštnosti tvorby padělaného umělce. Uměleční mistři používali charakteristický rukopis malby, který často během svého malířského působení měnili. Padělatel, který žil ve stejné době jako malíř měl relativně jednodušší práci, protože měl k dispozici všechny materiály, které umělec používal. Padělatel v dnešní době také nemá k dispozici dobové nářadí. Při tvorbě obrazu čerpá autor ze svých životních zkušeností. Jen málo padělatelů proto dokáže dokonale napodobit všechny prvky. [1, 5]

2.2 Motivace padělatelů

Existuje představa, že hlavní motivací padělatelů je zisk. [5] Tato představa se ale postupně vyvrací. Pravdou je, že různí lidé mají různé důvody k tomu, aby se stali padělateli a většinou se jedná o kombinaci více faktorů. [4]

V renesančních mistrovských dílnách, kde se žáci učili malovat podle svého mistra, byla nejvyšší úroveň ta, když žák dokázal dokonale okopírovat mistrovo dílo. Schopnost dokonalé nápodoby mistrovského díla je jeden z motivů, proč umělci tvoří padělků. Chtějí totiž dokázat jak sobě, tak i ostatním, že jsou schopní dokonale napodobit díla svých slavných předchůdců, a tím ukázat, že jsou sami malířskými mistry. Přináší jim to zadostiučinění. Mezi takové padělatele patří například Icilio Joni (1866–1946), dokázal vytvořit podvrhy sienské školy ze 13.-15. století. Nekopíroval stávající obrazy, ale vytvářel nové, které byly namalovány ve stylu sienských mistrů. Mezi autory, které nejraději napodoboval, patřili Duccio, Pietro Lorenzetti, Fra Angelico a Neroccio di Bartolomeo de' Landi. Icilio je autorem obrazu Madona s dítětem, sv. Marií Magdalénou a sv. Šebestiánem, který kopíruje motivy Nerrocia de Landiho (Obr. 1 a 2). Joniho padělků byly odhaleny pomocí rentgenové radiografie. [6]



Obrázek 1: Nerrocio de' Landi, *Madona s dítětem, sv. Jeroným a sv. Baernardinem*, 1476, tempera na dřevěné desce, 98 x 52 cm, Pinacoteca Nazionale, Siena, převzato z cit [4]



Obrázek 2: Icilio Joni, *Madona s dítětem, sv. Marii Magdalénou a sv. Šebestiánem*, nedatováno, tempera na dřevěné desce, 109,5 x 72,4 cm, Metropolitan Museum of Art, New York, převzato z cit [4]

Jef van der Veken (1872–1964) působil jako malíř a restaurátor. Úkolem restaurátorů je opravit poškozené části uměleckých děl tak, aby zásahy byly co nejmenší, použité materiály kompatibilní k obsaženým látkám, a navíc musí být restaurátorské zásahy reversibilní. [4, 7] Jef van der Veken ale restaurování pojal po svém a obrazy „vylepšoval“ – nesnažil se tedy o maximální zachování originálu. Při padělání se specializoval na vlámské mistry 15. století. Také je známý tím, že podle fotografií a staré kopie namaloval padělek oltářní desky Spravedliví soudci od Jana van Eycka (Obr. 3), která byla před několika lety ukradena. Deska patří do komplexu Gentského oltáře, který byl první velkoformátovou olejomalbou (3,5 x 4,6 m) a který byl dokončen v roce 1432. Na díle ale van der Veken, vytvořil několik odchylek. Jednomu ze soudců přimaloval obličej belgického krále Leopolda III., druhému soudci odstranil z prstu prsten a dalšímu soudci posunul hlavu tak, aby ji nezakrývala kožešinová čepice. Spekuluje se nad tím, že van der Veken byl zapleten do krádeže originálu. Na zadní straně kopie jsou totiž napsány tyto verše:

Udělal jsem to z lásky

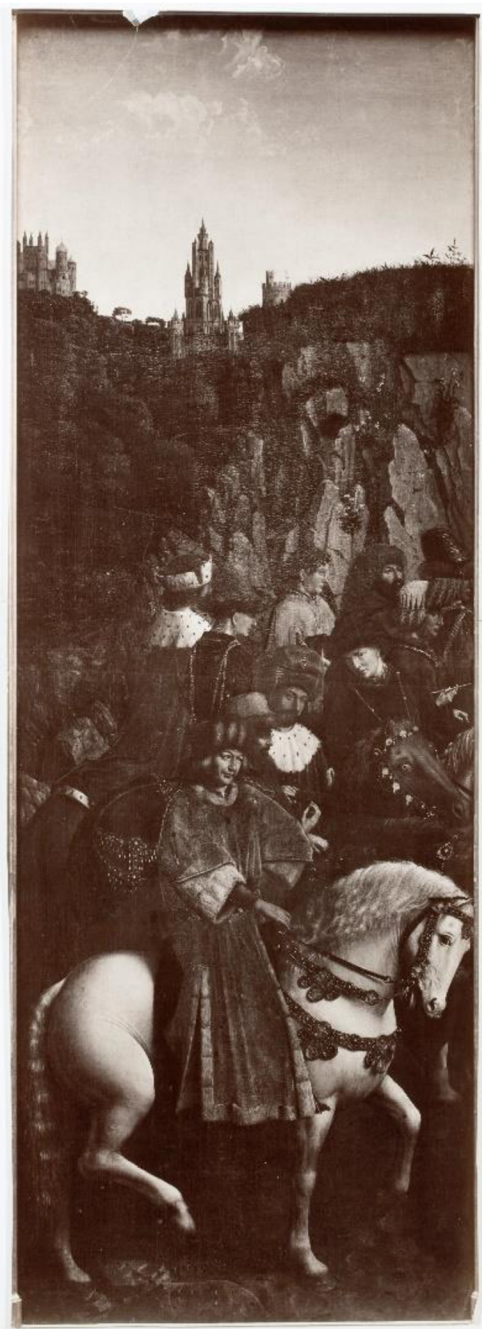
A z povinnosti.

A z pomsty.

Zlomyslné nápady

Nikdy nezmizely.

Van der Veken ale při policejním výslechu opakovaně tvrdil, že o krádeži nic neví, a nedokázal ani objasnit verše na zadní straně desky. Originální deska se dodnes nenašla, a proto van der Vekenova kopie doplňuje Gentský oltář doposud. [4]



Obrázek 3: a) Fotografie obrazu Jana van Eycka, *Spravedliví soudci* (před odcizením), 1423-1432, převzato z cit. [8], b) Jef van der Veken, *Spravedliví soudci*, 1945, převzato z cit. [4]

Některým umělcům se nepodaří prorazit. Většinou z toho neviní sebe, ale instituce a osoby, kterým se jejich díla nelíbila. Sami se pak cítí poškození a ukřivděni. Z toho

důvodu vytvoří falza, která znovu nabízí stejným institucím. Pokud falza instituce oklamou a považují je za výtvar velkého mistra, dá to umělci jednak pocit, že je stejně dobrý jako původní autor, ale hlavně, že onen znalec umění není takový znalec. Nabízení a prodávání falzifikátů institucím mu dává velký pocit zadostiučinění. [4]

Henricus Antonius van Meegern (1899–1947) byl malíř, jehož obrazy nebyly přijaty kritiky, ani veřejností. Rozhodl se vytvářet falza nizozemského barokního malíře Johannese Vermeera, který namaloval např. obraz Kristus v domě Marty a Marie (Obr. 5). První podvrh ve stylu mladého Vermeera s názvem Kristus v Emauzích (Obr. 6) měl obrovský úspěch, dokonce jej jeden z největších odborníků na holandské malíře 17. století označil za ztracený Vermeerův obraz. To motivovalo van Meegerena k výrobě dalších podvrhů i od jiných autorů. Udává se, že si jejich prodejem přišel na více než šedesát milionů dolarů. Jedno falzum prodal dokonce Hermannu Göringovi, za což byl později obviněn z vlastizrady, za kterou mu hrozil trest smrti. Bylo totiž nezákonné prodávat umělecká díla mimo Holandsko, navíc nepříteli. [5] Trestu smrti však unikl, když ve vězení dokázal namalovat „nového Vermeera“, a tím dokázal, že Göringa vlastně napálil a prodal mu podvrh. [4] Aby vytvořil dokonalé falzum, sháněl si podložky, rámy a stejně tak i pigmenty, které se v 17. století používaly. Při snaze o vytvoření věrohodné krakeláže hledal pryskyřici, která by vydržela vysoké teploty v troubě, díky které díla urychleně stárnul. Svrchní vrstvu malby potřel bakelitovou pryskyřicí, která byla syntetizována až na počátku 20. století. Pomocí plynové chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií byla bakelitová pryskyřice odhalena. [9, 10]



Obrázek 5: Jan Vermeer, *Kristus v domě Marty a Marie*, 1654, olej na plátně, 160 x 142 cm, Skotská národní galerie, Edinburg, převzato z cit. [11] a upraveno



Obrázek 6: Han van Meegeren, podle Jana Vermeera, *Kristus v Enauzích*, 1937, olej na plátně, 118 x 130,5 cm, Boijmans van Beuningen Museum, Rotterdam, převzato z cit. [4]

Další zajímavý příběh je o Ericu Hebbornovi (1934–1996). Byl to londýnský malíř, jehož díla neměla moc velký odbyt. Hebborn na bleším trhu koupil několik kreseb, které nechal v galerii ocenit. Znalci je ocenili a domluvili se společně na odkoupení za cenu, která byla dvojnásobná oproti kupní ceně na bleším trhu. Když příště galerii navštívil, zjistil, že ty kresby galerie nabízí za mnohonásobně vyšší cenu, než jakou sám dostal. Byl našťvaný a připadal si okradený. Z toho důvodu se rozhodl, že se galerii pomstí. Studoval tvorbu významných umělců a začal vytvářet umělecká díla, která se nedala rozeznat od jejich originálních děl. Kromě kreseb maloval i obrazy. Netvořil však kopie. Tvořil obrazy, kterým pozměnil již existující motiv. Jedno z jeho děl koupilo i Britské muzeum s přesvědčením, že jde o originál Anthony van Dycka. Hebborn si byl vědom také forenzních metod, které se tehdy používaly k odhalování padělků, a díla tvořil tak, aby je tyto metody neodhalily. Dělal si důkladné rešerše ohledně používaných materiálů starých mistrů, jejich technik i motivů. Jeho díla byla tak věrohodná, že postupem času začala být součástí historicky doložené tvorby padělaných umělců. To negativně ovlivnilo historické záznamy. Napsal také knihu „Příručka padělatele umění“, ve které detailně popisuje své metody práce. [4] Jeho odhalení proběhlo na základě zkoumání kreseb vyskytujících se v muzeu, které údajně pocházely od několika různých autorů. Tyto kresby obsahovaly stejný typ papíru a při dalším zkoumání se našly podobnosti mezi nakreslenými křivkami. [12] Hebborn nebyl obviněn z žádného trestného činu a žil na svobodě. V roce 1996 byl zabit. [4]

Thomas Patrick Keating (1917–1984) pracoval jako restaurátor obrazů. Snil o tom, že bude uznávaný malíř, ale galerie neměly o jeho umění zájem. Přišlo mu, že galerie nestojí o kvalitní umění a že akorát využívají umělce a sběratele ke generování zisku. Jeho frustrace jej přivedla k padělatelství. Na své podvrhy ale přidával anachronismy, nenápadné prvky, které v dobovém obraze nemohly být. Keating je do děl přidával kvůli tomu, aby mohl dokázat, jak snadno se experti mýlí. Jednalo se například o nápis psaný olovenou bělobou pod barevnou vrstvou, který se objevil po osvětlení rentgenovým zářením. Usvědčenému padělateli, který podobné prvky na svá falza maluje, mohou pomoci k nižšímu trestu. Může tvrdit, že je kvůli nim jasně, že obraz není pravý. [4] Kvůli všem takovým prvkům netrvalo dlouho, než se na Keatinga přišlo. Protože se jeho zdravotní stav začal zhoršovat, bylo soudní řízení pozastaveno. Po nějaké době se jeho

zdraví zlepšilo a v roce 1982 začal vystupovat v televizi, kde divákům přednášel, jak padělat různé malíře. [4]

Pokud je padělatel odhalen, bývá potrestán. Tresty za padělání bývají však mírné, navíc jsou případy často medializované. Taková pozornost padělatelům přináší slávu. Pozornost a sláva mohou být důvodem, kvůli kterému se padělatel přizná k určitým falzifikátům. [4]

Lothar Malskat (1913–1988) byl německý umělec a restaurátor. Jeho nejznámější čin je přemalování středověkých fresek v kostele poničeném druhou světovou válkou. Pracoval pod restaurátorem Dietrichem Feyem. Protože nevěděli, co se dříve nacházelo na prázdných stěnách, Malskat je přemaloval po svém.. Ocenění za malbu ale získal pouze restaurátor Fey. Malskat chtěl být za své dílo oceněn, ale nikdo mu nevěřil, že maloval on. Časem začal tvořit další falza. Původní radost z toho, že znalci potvrdili jeho dílo za originál, začala mizet, protože chtěl být považovaný za skutečného autora děl. Postupně se začal chlubit tím, že vytvořil až 2000 falzifikátů od 71 různých autorů. Tvrdil také, že je schopen za hodinu vytvořit malbu jako od Picassa. Kvůli touze po pozornosti a slávě se sám nakonec udal, ale i policisté si mysleli, že lže. Uvěřili mu, až když v jeho bytě našli některé padělané obrazy. Malskat byl odsouzen na 20 měsíců. Po propuštění si vybudoval úspěšnou kariéru jako umělec napodobující slavné mistry. [4, 13]

Mezi velmi vděčné příjemce obrazů významných autorů patří muzea. Toho využíval Mark Landis (nar. 1955). V různých přestrojení cestoval po muzeích a daroval jim obrazy. Všechny obrazy měly na zadní straně i štítky a nálepky po rádobě předchozích majitelích. Na rozdíl od ostatních padělatelů nepoužíval dobové materiály, ale vystačil si s běžně dostupnými. Důkladnější analýza jednoho z jeho obrazů odhalila, že se jedná o falzifikát, a to způsobilo podezření. Pomocí mikroskopování pod UV lampou bylo zjištěno, že obraz nemá pod vrstvou malby žádnou kresbu. Z toho se dá vyvodit, že byl obraz malován podle předlohy. Instituce začala pátrat po Landisovi a roce 2010 o něm vyšel novinový článek, který spustil Landisovo vyšetřování. Za padělky si ale nikdy nevezal žádné peníze, a proto nemohl být obviněn z podvodu. Za své chování se nakonec omluvil. Po odhalení daroval Landis muzeím několik svých obrazů, ale kvůli zhoršujícímu se zdraví se předpokládá, že tyto dary byly poslední. [4, 14]

Prodej padělků a podvrhů může vynést hodně peněz. I když peníze nejsou nejčastější motiv pro začátek padělatelské dráhy, u zkušených padělatelů převažuje. Kvůli většímu zisku se padělají i historické archivy či korespondence dokládající možnou pravost díla. Peníze z prodeje falz mohou být také součástí organizovaného zločinu. [4]

Vysoce ohodnocená umělecká díla mají několik společných vlastností. Mají slavného autora, je přesně známo, co (nebo koho) dílo zobrazuje a dílo má zajímavý příběh. Toho se držel William Sykes, který si koupil anonymní dílo z 15. století (Obr. 7). Jednalo se o olejomalbu zobrazující středověkého světce uvnitř kostela obklopeného mnichy, kteří na světce vkládají biskupskou korunu. Sykes se rozhodl, že obraz prodá se zvýšenou hodnotou. Připsal autorství Janu von Eyckovi, který je řazen mezi nejslavnější belgické umělce. Vymyslel si, že je na obraze Thomas Becket, canterburský arcibiskup z 12. století. Také na zadní stranu obrazu napsal, že dílo bylo objednáno králem Jindřichem V, čímž dodal příběh. Díky tomu prodal obraz za mnohonásobně vyšší cenu, než jej sám koupil. Obraz si koupil vévoda z Devonshiru a v jeho paláci visel 40 let. Autorství obrazu bylo nakonec zpochybněno. [4]



Obrázek 7: Anonym (původně připisováno Janu van Eyckovi), Posvěcení sv. Rumolda na biskupa v Dublinu, kolem roku 1490, olej na dubové desce, 114 x 71,3 cm, National Gallery of Ireland Dublin převzato z cit. [4]

Dalším příkladem padělatele je Wolfgang Beltracchi (nar. 1951), který je spolu se třemi pomocníky známý jako Beltracchiho gang. Tento gang podváděl vysoce postavené osoby. Wolfgang Beltracchi neoficiálně přiznal, že je autorem stovek padělků. Do obrazů dělal umělé díry „po červotočích“ a používal rezavé hřebíky. Povedlo se mu oklamat historika umění Wenera Spiese, který byl považovaný za neomylného. Padělaný obraz *Les (2)* (Obr. 9) měl namalovat Max Ernst, který podobná díla maloval (Obr. 8). Spies dílo označil za originál, Beltracchi prodal padělek za 1,8 mil. dolarů. Galerie, která dílo koupila, jej propůjčila na výstavu děl Maxe Ernsta. Díky tomu jej koupil další sběratel za 7 mil. dolarů. [4]

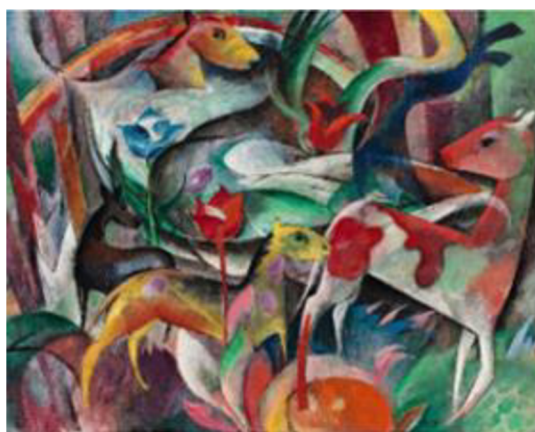


Obrázek 8: Max Ernst, *Les*, 1927, olej na plátně, 54.20 x 65.50 cm, převzato z cit. [15]

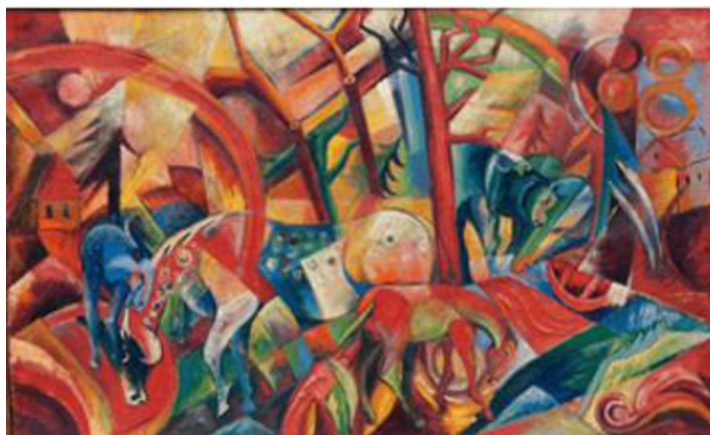


Obrázek 9: Wolfgang Beltracchi (původně připisováno Maxu Ernstovi), *Les (2)*, olej na plátně, převzato z cit. [16]

Čím děl více gang padělal, tím více jeho členové přestávali být opatrní a Beltracchi začal být nedůsledný. Gang padělal obraz umělce Heinricha Campendonka (Obr. 10) a na falzum Červený obraz s koňmi (Obr. 11) nechal přidělat štítek, který měl potvrzovat, že dílo patřilo do sbírky německého sběratele Alfreda Flechtheima. O Flechtheimovi však bylo známo, že štítky nepoužívá. Po tomto podezření bylo dílo podrobena chemické analýze. V obraze byla nalezena titanová běloba, která se v té době ještě neprodávala, a tím bylo potvrzeno, že se jedná o podvrh. Tím započalo zkoumání všech děl, která Beltracchiho gang prodal. Během výsledků se přiznal ke 14 padělkům, ale předpokládá se, že jich je okolo 300. Nakonec byli členové gangu v roce 2011 posláni do vězení. [4, 17]



Obrázek 10: Heinrich Campendonk, *Zvířata*, 1917, olej na plátně, 60 x 76,5 cm
převzato z cit. [4]



Obrázek 11: Wolfgang Beltracchi, (původně připisováno Heinrichu Campendonkovi), *Červený obraz s koňmi*, datováno 1914, skutečná datace neznámá, převzato z cit. [4]

2.3 Materiály použité padělateli

Při padělání obrazu je důležité vhodně napodobit všechny vrstvy obrazu: podložku, podkladové nátěry, malbu, laky a obrazový rám. Pro věrohodnou napodobeninu je potřeba, aby si padělatel zajistil vhodný materiál, což je tím obtížnější, čím starší obraz má být napodoben. [5] Padělatelé si mohli hledat informace o dobovém malířství v knihách. Nejstarší malířský manuál od Cenina Cenniniho byl napsán už v roce 1437. Další poznámky s radami napsal například Leonardo da Vinci. [18]

Obrazový podklad

Na dřevěnou podkladovou desku se používala různá dřeva. Cennini doporučoval topolové dřevo, které se v Itálii používalo nejvíce, dřevo lipové nebo vrbové. Da Vinci zase upřednostňoval dřevo cypřišové, hruškové nebo ořechové. [19, 20] Mladé dřevo má tendenci prskat, proto se pro padělání hodí vyschlé dřevo ze starých obrazů nebo starého nábytku. [21] Pokud padělatel neměl dobovou desku, snažil se ji upravit tak, aby působila starší. Jedna z možností je napodobit díry po červotočích. Taková napodobenina se dělá různým vrtáním a vytloukáním, ale výsledné díry nejsou moc realistické, proto je vhodnější alternativa si červy obstarat a nechat je díry v desce vyvrtat. Další možností je dřevo ztmavit. Panely staré několik století jsou velmi tmavé. Padělatelé panel mohou natřít směsí různých okrů a terpentýnu. Problém nastává, pokud chtějí napodobit patinu. Mohou si pomoci obarvenými vosky, ale výsledek většinou není dost dobrý. [21] V 16. století začaly dřevo nahrazovat plátna, nejčastěji lněná nebo konopná. Kvůli přijatelnější ceně se na konci 19. století začala používat plátna bavlněná. Plátna, která byla vyrobena později než koncem 18. století lze odlišit, protože mají pravidelnou strukturu, která vznikla použitím stroje. Pokud padělatel potřebuje upravit plátno tak, aby nebylo poznat, že je starší, může jej opatrně obrousit tak, aby plátno vypadalo opotřebovaně a aby nebylo možné najít uzly a nepravidelnosti, které by dokazovaly ruční tkání. Plátno časem také tmavne. Padělatel jej může obarvit stejně jako panel, nebo je může nechat ve vlhkém prostředí, kde se přirozeně zbarví samo [21, 22] Podkladové nátěry nacházející se na podložce mohou být klišokřídové, disperzní, emulzní a olejové. Klišokřídový podklad je tvořen směsí klišu, vody, sádry nebo křídly. [18] Místo vody se mohlo přidávat mléko. [21] Emulzní podkladové nátěry jsou tvořené emulgovaným nebo polymerovaným

olejem, vodou, křídou a bílým pigmentem. Olejový podkladový nátěr obsahuje olej, olověnou bělobu a xylen nebo toluen. [18]

Pigmenty

V pojivu rozptýlené pigmenty tvoří malbu. Zatímco se přírodní pigmenty používala odnepaměti, u synteticky připravených pigmentů je známo, od kdy se mohly v obrazech objevovat. Nejčastěji používané modré pigmenty byly ultramarín, azurit a smalt. [1] Ultramarín se získával z polodrahokamu lapis lazuri, který se těžil jen v Afgánistánu. Ze sta gramů polodrahokamu se získají pouze 4 gramy pigmentu, což se promítalo do jeho vysoké ceny a omezené nedostupnosti. V roce 1826 byla popsána jeho syntéza. Syntetický ultramarín má sytější odstín než ultramarín přírodního původu. [23, 24] Azurit má podobnou barvu jako ultramarín, jeho výhodou je nižší cena, proto se používal v malířství více. Pokud se azurit velmi jemně nadrtí, ztrácí svou sytost a výsledná barva méně kryje. Smalt byl nejlevnější, ale jeho barva bledne, pokud je smíchán s olejem, a také šedne stářím. Na začátku 18. století byly připraveny modré syntetické pigmenty, které nahradily pigmenty přírodní. Jednalo se o Pruskou modř a kobaltovou modř. Hnědé pigmenty jsou součástí různých zemin a jsou označovány jako okry. Tyto pigmenty se používaly již v době prehistorické. Jejich barevná škála má nádechy od žluté, přes oranžovou, k červené až po černou, odstíny se navíc dají měnit tepelnou úpravou. Nejpoužívanější hnědé pigmenty jsou umbra a sienna. [23] Za nejdůležitější z bílých pigmentů se považuje olověná běloba, která se používala minimálně 2000 let a která se jako jediná používala v Evropě při malbě přenosných obrazů. [25] Její nevýhodou je toxicita, kvůli které se v 19. století přestala používat a byla nahrazena zinkovou bělobou. Zinková běloba se začala v malířství objevovat už na konci 18. století, byla levnější a na rozdíl od olověné běloby netoxická. Na začátku 20. století se začala vyrábět titanová běloba, která má lepší krycí vlastnosti než olověná i zinečnatá běloba, navíc je také netoxická. Kvůli tomu začala být u umělců velmi oblíbená. [23, 26] Žlutých pigmentů se používalo více. Jednalo se o žluté okry, olovo-cínčitá žluť, indiánská žluť a Neapolská žluť. S rozvojem chemické syntézy byly v první polovině 19. století připraveny další žluté pigmenty, a to chromová, kadmiová, citronová a kobaltová žluť. [27] Červené pigmenty, které používali malíři už ve starověku, byly červené okry, olověná červeň a rumělková červeň. Kvůli toxicitě olova a rtuti byly obě červeň v 19. století zakázané a byly

nahrazeny kadmiovou červení. Jedná se o směs kadmiové žluti se selenanem kademnatým. [28] Zelených pigmentů nebylo do 19. století mnoho. Od starověku se používal malachit, který se těžil většinou spolu s azuritem, se kterým má podobné chemické složení, ale nebyl k dispozici ve velkém množství. Evropští umělci jej používali nejvíce v 15. a 16. století. Dalším používaným zeleným pigmentem byla měděnka. Lze ji nalézt v prvotních německých, italských a nizozemských obrazech. Hojně se využívala kvůli své velké sytosti. Nevýhodou měděnky je její tmavnutí v přítomnosti látek obsahujících síru. Během 15. – 17. století se pigment míchal s pryskyřicemi, aby byl stabilnější a sytější. [29] Na počátku 19. století byly syntetizovány nové pigmenty, a to kobaltová zeleň, smaragdová zeleň a viridonová zeleň. Syntetické pigmenty vyráběné od 18. století jsou uvedeny v tab. 1.

Kromě pigmentů používali umělci i barviva, která pocházela z různých rostlin nebo zvířat. Jedná se například indigo, alizarin nebo karmín. [23]

Tab. 1: Uvedení vybraných syntetických pigmentů na trh [25, 27, 30]

Pigment	Uvedení pigmentu na trh*
Pruská modř	1724
Zinková běloba	1780
Chromová žluť	1810
Kobaltová modř	1803-1804 [31]
Smaragdová zeleň	1814
Kadmiová žluť	1829
Citronová žluť	1830
Viridonová zeleň	1838-1859
Kadmiová červeně	1910
Titanová běloba	1921

*některé pigmenty mohly být některými umělci k malbě použity dříve [32]

Pojiva a laky

Pojiva slouží jako disperzní medium pro pigmenty. Různá pojiva mají různé fyzikální vlastnosti, jako je například jejich optická stálost, rozpustnost, pružnost a lom světla, čímž také ovlivňují výslednou barvu. Při přípravě barvy využívali umělci přírodní pojiva sacharidového, proteinového a olejového původu. Sacharidová pojiva jsou nejčastěji zastoupena rostlinnými gumami, což jsou polysacharidové sekrety vytékající z rostlin. Řadí se k nim například arabská, třešňová guma nebo tragant. Z proteinových pojiv se uplatnily živočišné klihy, vaječný bílek, vaječný žloutek (obsahující také velké množství lipidů) a mléčný kasein. Jako olejová pojiva slouží rostlinné oleje. U rostlinných olejů je pro použití v malbě důležité jejich tuhnutí. [18]

Tuhnutí (vysychání) olejů je proces, během kterého olej na vzduchu postupně houstne, až úplně ztuhne a zajistí tak fixaci barvy na určitém místě obrazu. Časem ale také způsobuje praskání barev (krakeláž). Mezi vysychavé oleje patří například lněný, makový, ořechový nebo slunečnicový olej. Vysychání olejů je způsobeno oxidací dvojných vazeb triglyceridů mastných kyselin. Čím více dvojných vazeb triglycerid obsahuje, tím rychleji schne. Pro své rychlé schnutí byl mezi umělci oblíbený lněný olej. [18] Průběh tuhnutí ovlivňuje světlo, které iniciuje tuhnutí olejů, tloušťka olejového filmu, která určuje množství reagujících látek, a přítomnost kovů (např. kobaltu a olova), které mohou existovat ve více oxidačních stavech a urychlují tuhnutí. [33] Vysychání začíná vznikem vodíkového radikálu, který reakcí se vzdušným kyslíkem vytvoří hydroperoxylový radikál. Jeho reakcí vzniká alkoxylový a hydroxylový radikál. Reakcemi radikálů vzniká během tuhnutí velké množství různých látek, např. také epoxykyseliny, hydroxykyseliny oxokyselin, aldehydy aj. [34]

K ochraně svrchní vrstvy malby obsahující oleje před vlivem okolního prostředí se využívá nanesení laku. Umělci používali laky přírodního původu, hlavně pryskyřice z jehličnatých stromů nebo ze stromů vyskytujících se v tropických oblastech. Ve 20. století se začaly používat syntetické pryskyřice, např. polyvinylacetát, polymethylmethakrylát, deriváty celulózy a cyklohexanové pryskyřice. [18, 35] Podobně jako syntetická pojiva v souvislosti s historickými malbami nemají význam.

2.4 Degradace malby

Degradace malby nastává působením okolních podmínek, kterými jsou vzdušná vlhkost, přítomnost mikroorganismů, změna teploty, světlo a různé polutanty. Nízká vzdušná vlhkost způsobuje sesychání barevných vrstev a křehnutí pojiv. Naopak při zvýšené vzdušné vlhkosti dochází k zakalení laku a k napadení díla plísní. Plísně se vyskytují většinou v omezeném prostoru, ve kterém je vhodné mikroklima. Takovým prostorem mohou být špatně ošetřené olejomalby. Ke zrychlení chemických změn dochází s rostoucí teplotou, proto se doporučuje díla uchovávat při teplotách nízkých. Pokud jsou obrazy vystaveny světlu s vyšším podílem UV složky a s vysokou intenzitou osvětlení, dochází u nich k rozkladu barviv, pigmentů i pojiv, tmavnutí laků, blednutí barev, urychluje se proces degradace. Díla malovaná vodovými barvami mají velmi mnohem vyšší citlivost na světlo než olejomalby a díla malovaná temperami. Polutant může být jakákoliv látka, která má v různé koncentraci degradační vliv na dílo. Může se jednat o prach, pyl nebo látky z antropogenní činnosti, např. sulfan nebo oxidy dusíku. Některé pigmenty mohou vlivem plynných polutantů měnit barvu, např. olovená běloba na vzduchu vlivem sirných sloučenin tmavne a vzniká černý sulfid olovnatý. [36]

Stárnutí a degradace olejomalby je proces, který se padělatelé snaží napodobit. Zatímco tuhnutí olejů trvá řádově týdny, proces degradace probíhá i několik století. U olejomalb časem dochází k hydrolyze glyceridových esterů za vzniku karboxylových kyselin. Karboxylové kyseliny poté mohou s kationty kovů (zinku a olova) obsažených v pigmentech tvořit karboxyláty (kovová mýdla). [37] Ta způsobují bělavé nebo opaleskující flíčky, které tvoří vyvýšená místa a následným zvýšením objemu přispívají ke vzniku prasklin. Bílá barva tvořená zinkovou a olovnatou bělobou ztrácí sytost a stává se průhlednější, což má za následek optické ztmavnutí barvy. Různé pigmenty mohou také ovlivňovat průběh degradace pojiv. Např. olovnatá běloba urychluje vznik degradačních produktů, zatímco hematit tento vznik zpomaluje. [38-40]

Olejomalby mají tendenci časem žloutnout, pokud nejsou patřičně ošetřeny. Žloutnutí není způsobeno stářím, ale vnějšími podmínkami, ve kterých je dílo umístěno. Bylo zjištěno, že olejomalby skladované ve tmě žloutnou výrazněji než olejomalby skladované na světle. Další faktor je přítomnost amonných iontů, které reakcí se ztuhlými oleji tvoří pyrol a jeho deriváty, které jsou za žloutnutí zodpovědné. [33, 41] Už ve 13.

století umělci používali lněný olej, který celý den zahřívají bez přístupu vzduchu, čímž začal polymerovat. Takto připravený olej je hustší, na obraze nežloutne a lépe vzdoruje vlhku, a tím zvyšuje celkovou stálost barev. Jeho nevýhodou je delší příprava výsledné barvy a její pomalé tuhnutí. [18, 21]

Proteinová pojiva snadno podléhají hydrolýze, kterou často způsobují mikroorganismy, resp. jejich enzymy. Proteiny obsažené ve vaječném bílku, žloutku, a také kasein obsahují větší množství snadno oxidovatelných aminokyselin než živočišné klihaty. Bílkovinná pojiva během stárnutí malby tvoří agregáty a mohou reagovat s pigmenty, které tak ovlivňují jejich stabilitu. [42, 43]

Hlavním důvodem degradace sacharidových pojiv jsou také enzymy mikroorganismů, díky kterým dochází k dehydrataci, síťování, oxidaci, ale také hydrolýze, vlivem které se polysacharidové řetězce rozpadají až na jednotlivé monosacharidy. [44]

2.5 Urychlené stárnutí falzifikátů

Padělatelé s cílem napodobit staře vypadající olejomalby využívají různé metody, aby byl obraz tmavší. Jedna z nich je příprava tmavého oleje vařením s oxidem nebo uhličitánem olovnatým a pryskyřicí mastix. I když je složení rozdílné, výsledný tón barev odpovídá starému dílu. Druhá metoda je přimíchání hnědého pigmentu umbry do ostatních barev. Z chemického hlediska je těžko rozpoznatelná, protože i staří mistři ji přidávali do svých barev, aby vytvořili ideální tón. Obrazy malované temperou netmavnou jako olejomalby. Snížení jasu barev může být způsobeno špínou, která ulpí na povrchu obrazu, např. prach nebo kouř. Padělatelé mohou lak svého obrazu plošně, ale nepravidelně poškodit a aplikovat prach nebo kouř ze svíčky. [21]

Se stárnutím obrazu se objevují praskliny vzniklé vysycháním olejů. Při jejich zvětšování se zanáší prachem. Krakeláž se tvoří nejen v laku, ale ve vrstvách celého obrazu vlivem změny vzdušné vlhkosti, nerovnoměrným nanesením laku a barvy, aplikováním další barevné vrstvy bez zaschnutí té předchozí nebo špatnou volbou obrazového rámu či podložky. [45] Existuje mýtus, že padělatelé novou krakeláž tvoří

tím, že dají dílo do trouby. Tím má malba na padělkou ztvrdnout, protože po vytvoření může být měkká až desítky let, nicméně krakeláž se troubou nevytvoří. [21]

Staré obrazové rámy získávají padělatelé koupí starého obrazu z období, ze kterého má údajně falzifikát pocházet. Pokud je na nich zezadu napsané číslo obrazu, které lze dohledat v katalogu aukční síně a název obrazu odpovídá, je pravděpodobné, že nebude vzbuzovat přílišnou pozornost. [21]

Téměř každý padělatel chce dosáhnout dokonalého falzifikátu. K tomu je potřeba, aby byly všechny prvky obrazu co nejvíce podobné originální tvorbě autora, jehož dílo chce napodobit, a také aby materiály, které padělatel použil, byly co nejstarší. Může se totiž stát, že kupující zaplatí znalce, aby dílo prověřil, a to může vést k odhalení padělatele. [4]

2.6 Zkoumání pravosti uměleckých děl

Při zkoumání obrazu se používají dva přístupy: humanitní a přírodovědný. Humanitní přístup se zaměřuje na zkoumání díla z pohledu historie. Historik umění (znalec) nejdříve provede popis díla, ve kterém vysvětluje motiv díla. Následně dochází k ohledání obrazu. Znalec hledá signaci díla, dataci, dobová označení a stav díla. Dále se historik umění zabývá historickými prameny. Hledá a ověřuje korespondenci mezi autorem a osobou, která od něj dílo koupila, smlouvy, závěti zmiňující dílo, soupisy majetku aj. Uměnovědné zkoumání pokračuje podrobnější analýzou díla, ve které znalec zkoumá kompozici, konstrukci obrazového prostoru, barvy, linie, kontrasty, tvary a detaily. Poté zařazuje dílo do určitého období a geografické oblasti. Nakonec ze všech získaných informací vyvodí stanovisko, zda se může jednat o padělek. Toto stanovisko lze většinou potvrdit nebo vyvrátit přírodovědnými metodami. Přírodovědný průzkum obrazů se nejčastěji provádí pomocí spektrálních metod. [46-48]

Přírodovědné analytické metody se dělí podle míry zásahu do díla na neinvazivní a invazivní. Neinvazivní metody jsou takové, u kterých se analýza provádí bez jakéhokoli zásahu do díla. Není u nich potřeba odběru vzorku, takže se mohou provádět přímo na díle, někdy bez nutnosti jeho přemístění. Transport předmětu může zvyšovat riziko jeho poškození. Z toho důvodu je vhodné použít bezkontaktní přístroje přímo na místě, na kterém se dílo nachází, pokud jsou k dispozici. [48] Na základě výsledků analýzy

neinvasivními metodami se přistupuje k metodám invazivním. Při použití invazivních metod průzkumu je potřeba z díla odebrat vzorek. Vzorek se odebírá nejčastěji v místech poškození malby, v rozích nebo na okrajích pomocí skalpelů a pinzet. Vzorek musí být opatrně přemístěn do označených vzorkovnic. Takto připravený vzorek může podstoupit další analýzu. Některé invazivní metody jsou vůči vzorku destruktivní, takže během analýzy dojde k jeho zničení. [49]

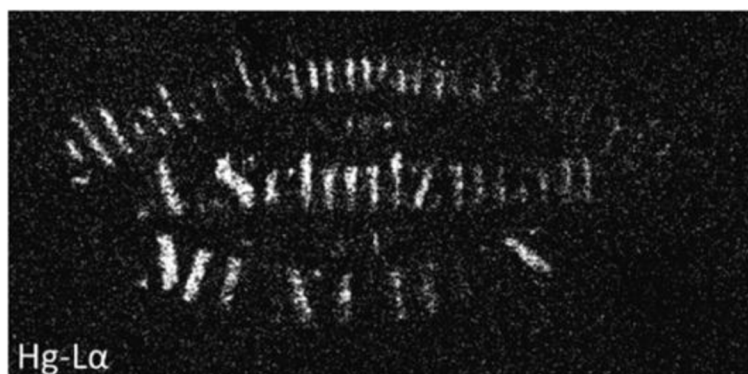
2.7 Spektrální metody využívané při zkoumání pravosti uměleckých děl

Analýza obrazů se často provádí pomocí spektrálních metod. Jedná se o rentgenovou fluorescenční analýzu, hmotnostní spektrometrii, Ramanovu spektrometrii a infračervenou spektrometrii s Fourierovou transformací. [48]

Pomocí rentgenové fluorescenční spektrometrie (XRF spektrometrie) se provádí prvková analýza použitých materiálů. V rámci analýzy obrazů má největší využití při analýze pigmentů, dá se provádět neinvazivně i invazivně. Výhodou metody je kromě možnosti bezkontaktního měření rychlost analýzy a zjišťování výsledků z více vrstev malby najednou. Mezi nevýhody patří sekundární rentgenové záření anorganických materiálů, které ztěžuje vyhodnocování výsledků. [50] Rentgenovou fluorescenční spektrometrií byly odhaleny padělky obrazů, které byly původně připisovány umělcům 17. století. V prvním případě holandského obrazu byl v bílé barvě nalezen zinek tvořící zinkovou bělobu (Obr. 12 a, b), která byla k dispozici až v 19. století. [51] Ve druhém případě bylo během XRF analýzy odhaleno razítko s obsahem rtuti, které odkazovalo na prodejce pláten z 19. století. Tím se prokázalo, že se jedná o falzum. [52]



Obrázek 12: a) Studovaný obraz b) obsah a rozložení zinkové běloby, převzato a upraveno z cit. [51]



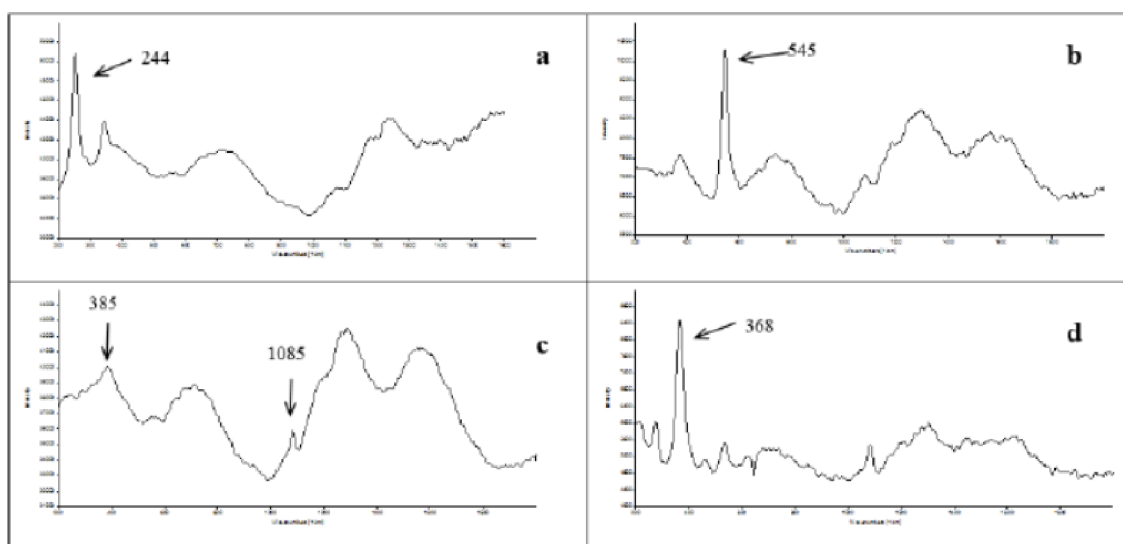
Obrázek 13: Razítko obsahující rtuť nalezené pomocí XRF spektrometrie (převzato z cit [52])

Hmotnostní spektrometrie (MS) nachází využití v analýze uměleckých děl v kombinaci s jinými metodami, kde slouží jako detektor. Jedná se hlavně o plynovou chromatografii (GC-MS) a kapalinovou chromatografii (HPLC-MS). Použití hmotnostní spektrometrie je pro vzorek destruktivní, ale získaná analýza může nabídnout více informací. Analýza pojiv dokáže určit konkrétní oleje použité ve vzorku, na rozdíl od infračervené a Ramanovy spektrometrie. [50] [53] Použití laserové ablace a hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (LA-ICP-MS) může díky analýze prvků a jejich izotopů pomoci rozlišit barvy různých prodejců, které obsahují stejné pigmenty i pojiva, což může pomoci při určování padělků. [54]

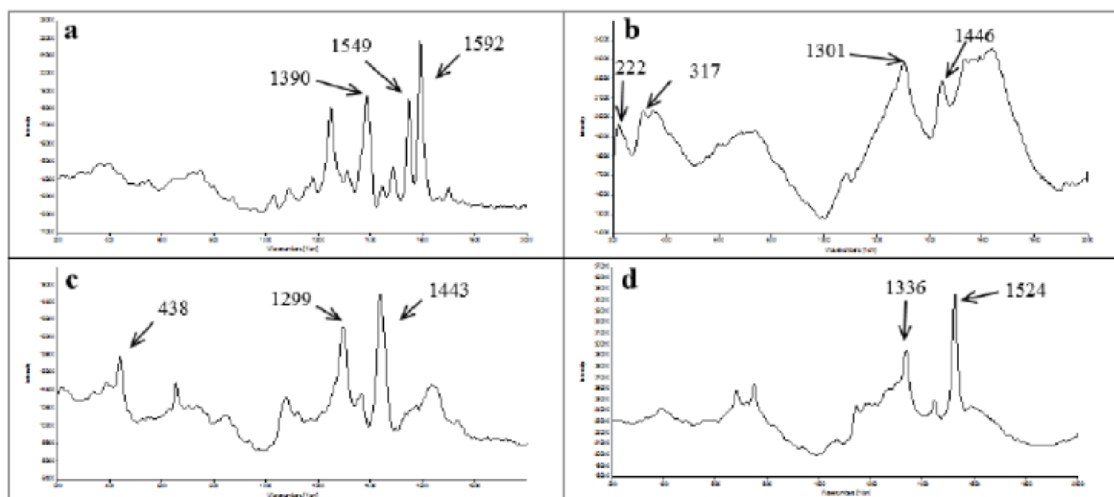
Ramanova spektrometrie se využívá převážně k analýze pigmentů. Tato metoda může být neinvazivní i invazivní. Ve spojení s mikroskopem lze zanalyzovat konkrétní krystal pigmentu. Z toho důvodu je potřeba pouze malý vzorek k analýze. [50] Použitím této metody byl odhalen např. padělek olejomalby připisované řeckému malíři konce 19. století (Obr. 14), který v době malování obrazu některé obsažené pigmenty vůbec nemohl použít. Použité pigmenty autora i padělatele dokázané Ramanovou spektrometrií ukazují obr. 15 a 16. [55] Ramanova spektrometrie je komplementární metoda k infračervené spektrometrii. [50]



Obrázek 14: Obrazy G. Iakovidise, *Zátiší s hrozny*, olej na plátně, oba prodávané jako originál, převzato z cit. [55]



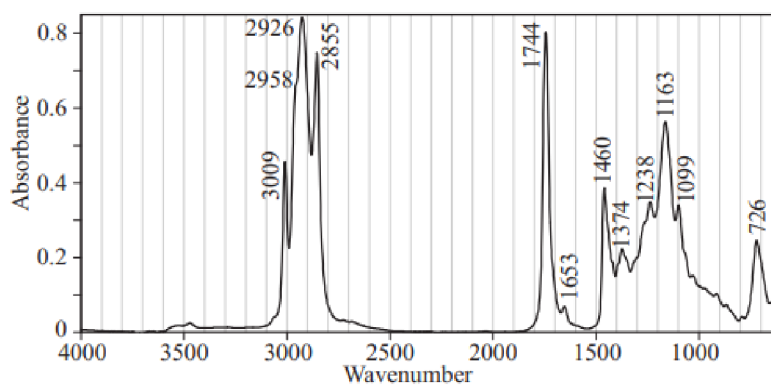
Obrázek 15: Ramanova spektra pravého obrazu *Zátiší s hrozny* dokazující použití: a) cinabariu b) ultramarínu c) bílých okrů d) žlutých okrů, převzato z cit. [55]



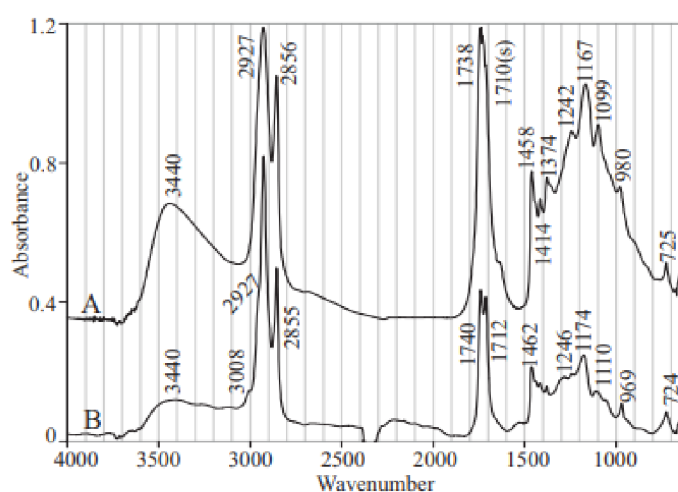
Obrázek 16: Ramanova spektra padělků *Zátiší s hrozný* dokazující použití: a) kadmiové červeně b) kadmiové žluti c) zinkové běloby** d) kobaltové modři, převzato z cit. [55]

** Zinkovou bělobu by malíř mohl použít, ale své originální dílo maloval bílým okrem. [55]

Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR spektrometrie) se hojně využívá při zkoumání uměleckých děl. Může být provedena neinvazivně přenosným přístrojem přímo v místě uložení díla nebo invazivně na vzorku v laboratoři. Mezi výhody FTIR spektrometrie patří rychlost analýzy a případně malé množství vzorku. Pomocí FTIR spektrometrie se dají analyzovat organické i anorganické látky. Největší uplatnění nachází při identifikaci organických pojiv, barviv, laků a některých anorganických pigmentů. Také se může využít při analýze produktů jejich degradace. [50] FTIR analýza dokáže například určit množství esterů obsažených v olejích, které mají v důsledku jejich stáří různou míru degradace (obr. 17 a 18). Kromě toho se dají sledovat produkty vzniklé reakcemi pojiv s pigmenty. [56]



Obrázek 17: FTIR spektrum čerstvého lněného oleje, převzato z cit. [56]



Obrázek 18: FTIR spektrum lněného oleje A) 90 hodin přirozeného stárnutí tenké vrstvy B) 50 let po vylisování (olej byl skladován v uzavřeném kontejneru), převzato z cit. [56]

Cílem předkládané práce je posoudit možnosti techniky ATR-FTIR při sledování změn povrchu malby na modelových vzorcích podrobených urychlenému stárnutí. Změny byly sledovány pro vzorky malby s různou podkladovou vrstvou, pigmenty a pojivy.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Analyzované vzorky

Analyzované vzorky byly připraveny a poskytnuty pracovníky Akademie výtvarných umění v Praze. Jedná se o 168 vzorků, které jsou označeny čísly 5-18 a písmeny a, b, c a d. Ve vzorcích jsou obsaženy dva druhy podkladových vrstev. Vzorky s čísly 5, 7, 9, 11, 13, 15 a 17 obsahují klišokřídový podklad, který byl připraven smícháním 6 % kožního klišu s křídou (plavená a boloňská v poměru 1:1). Další vzorky s číselným označením 6, 8, 10, 12, 14, 16 a 18 obsahují podklad emulzní. Emulzní podklad byl vytvořen z 6 % želatiny, křídou (plavené a boloňské 1:1) a zinkové běloby. Na oba podklady byly nanесeny 4 druhy barev. V první sadě vzorků označenými písmenem „a“ se nachází lněný olej. Vzorky označeny písmenem „b“ obsahují polymerovaný lněný olej. [57] Další sada označená písmenem „c“ je tvořena olejovou barvou Mussini od výrobce Schmincke. Tato barva obsahuje kromě pigmentů samostatně nebo ve směsi lněný olej, olej z vlašských ořechů a olej ze světlice barvířské. Dále tyto olejové barvy obsahují damarovou pryskyřici, sikativ a esenciální oleje. [58] Vzorky označené písmenem „d“ obsahují olejovou barvu od výrobce Umton, která jako pojivo obsahuje lněný nebo světlicový olej a blíže nespecifikovaný stabilizátor. [59] Všechny čtyři sady obsahují vzorky se zinkovou bělobou, přírodní umbrou a syntetickým ultramarínem. Vzhled analyzovaných vzorků ukazuje obr. 19 a jejich složení shrnuje tabulka č. 2.



Obrázek 19: A) analyzované vzorky B) detailní fotografie vzorků

Sady vzorků byly urychleně stárnuty v komoře Q-SUN Xenon Test Chamber – Model Xe-1 od firmy Q-LAB. Ozařování probíhalo při 340 nm výkonem 0,68 W/m² při 60 °C. Stárnutí po dobu 24 hodin odpovídá jednomu roku přirozeného stárnutí. Stárnutí probíhalo různou dobu, od týdne po čtyři měsíce. [57] Urychlené stáří vzorků zobrazuje tabulka 3.

Tab. 2: Složení vzorků

Označení sady	Obsažený podklad	Obsažená barva	Obsažené pigmenty
a	Klihokřídový /emulzní	Lněný olej + pigment	Syntetický ultramarín
			Zinková běloba
			Přírodní umbra
b	Klihokřídový /emulzní	Polymerovaný lněný olej + pigment	Syntetický ultramarín
			Zinková běloba
			Přírodní umbra
c	Klihokřídový /emulzní	Barva Schmincke Mussini (olej, damara, aditiva + pigment)	Syntetický ultramarín
			Zinková běloba
			Přírodní umbra
d	Klihokřídový /emulzní	Barva značky Umton (oleje, aditivum + pigment)	Syntetický ultramarín
			Zinková běloba
			Přírodní umbra

Tab. 3: Urychlené stáří analyzovaných vzorků

Typ podkladu	Označení vzorku	Umělé stáří vzorku	Doba urychleného stárnutí
Klihokřídový podklad	17.a,b,c,d	7 let	7 dní
	5.a,b,c,d	20 let	20 dní
	7.a,b,c,d	35 let	35 dní
	9.a,b,c,d	50 let	50 dní
	11.a,b,c,d	70 let	70 dní
	13.a,b,c,d	101 let	101 dní
	15.a,b,c,d	131 let	131 dní
Emulzní podklad	18.a,b,c,d	7 let	7 dní
	6.a,b,c,d	20 let	20 dní
	8.a,b,c,d	35 let	35 dní
	10.a,b,c,d	50 let	50 dní
	12.a,b,c,d	70 let	70 dní
	14.a,b,c,d	101 let	101 dní

	16.a,b,c,d	131 let	131 dní
--	------------	---------	---------

3.2 Instrumentace

K analýze pomocí infračervené spektrometrie byl použit přístroj Thermo scientific Nicolet iS50 FTIR (Thermo Fisher Scientific, Basilej, Švýcarsko). Měření probíhalo technikou ATR (diamant) v rozsahu vlnočtů $4000-400\text{ cm}^{-1}$. Každé měření se provádělo po 25 skenech a každý vzorek se měřil třikrát náhodně na různých místech. Data byla zpracována softwarem OMNIC Specta Software (Thermo Fisher Scientific, Basilej, Švýcarsko). Analýza hlavních komponent byla provedena v programu R software (R Core Team (2021). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>).

4 VÝSLEDKY A DISKUSE

Proměření sad modelových vzorků různého složení a stáří infračervenou spektrometrií poskytla spektra, ve kterých se projevují různé složky použitých materiálů. Přítomnost organických složek se projevuje vibracemi C-H vazeb a vibracemi vazby C=O v esterech (triacylglyceridy v oleji). Právě organická složka, konkrétně oleje byla sledována s ohledem na posouzení stáří vzorků. Měření byla prováděna technikou ATR, která dovoluje získat infračervená spektra z tenké vrstvy jednotek mikrometrů, která byla v kontaktu s okolním prostředím. Je tak možné sledovat změny v nejsvrchnější vrstvě studovaných vzorků malby, což může omezit vliv spodnějších vrstev na vzhled spekter, ale také vést k nižší citlivosti měření a odlišnostem od například transmisních infračervených spekter téhož materiálu. Získaná data naznačují možnosti a současně limity této techniky při odhadu stáří malby. Pro srovnání jsou dále uvedena spektra vzorků, které odpovídají stáří 7, 20, 50 a 131 let, na kterých lze dostatečně doložit změny ve spektrech se stářím vzorků.

4.1 Modrá malba

Modrá malba obsahovala jako pigment ultramarín. Ten se v IČ spektru při měření technikou ATR projevuje píky při hodnotách vlnočtů 3700-3600, 1233, 1074, 982, 797,

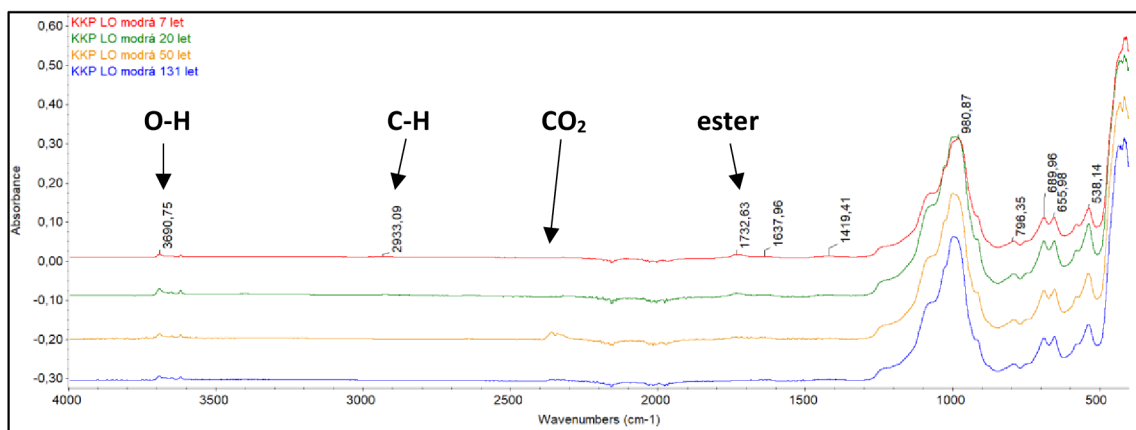
691, 657, 583, 542, 437 a 461 cm^{-1} , z toho velmi výrazný je signál okolo 982 cm^{-1} , [60] který lze pozorovat ve všech měřených vzorcích modré malby viz např. obr. 20.

4.1.1 Modrá malba na křídlovém podkladu

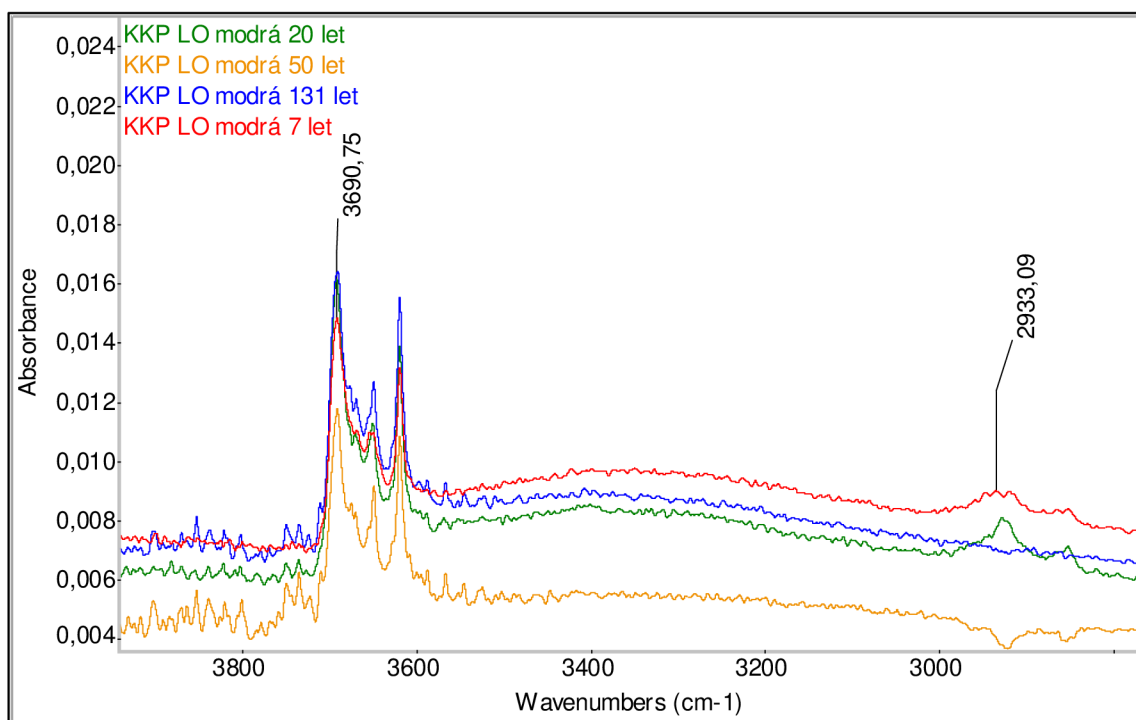
Podle literatury na přítomnost křídla ukazují v IČ spektru píky v oblasti 3200-3000, 1630-1530 a 1445-1400 cm^{-1} . Křídlo signalizuje intenzivní signál při 1394 cm^{-1} , další píky jsou při 1089, 871 a 712 cm^{-1} . [60]

4.1.1.1 Ultramarín se lněným olejem

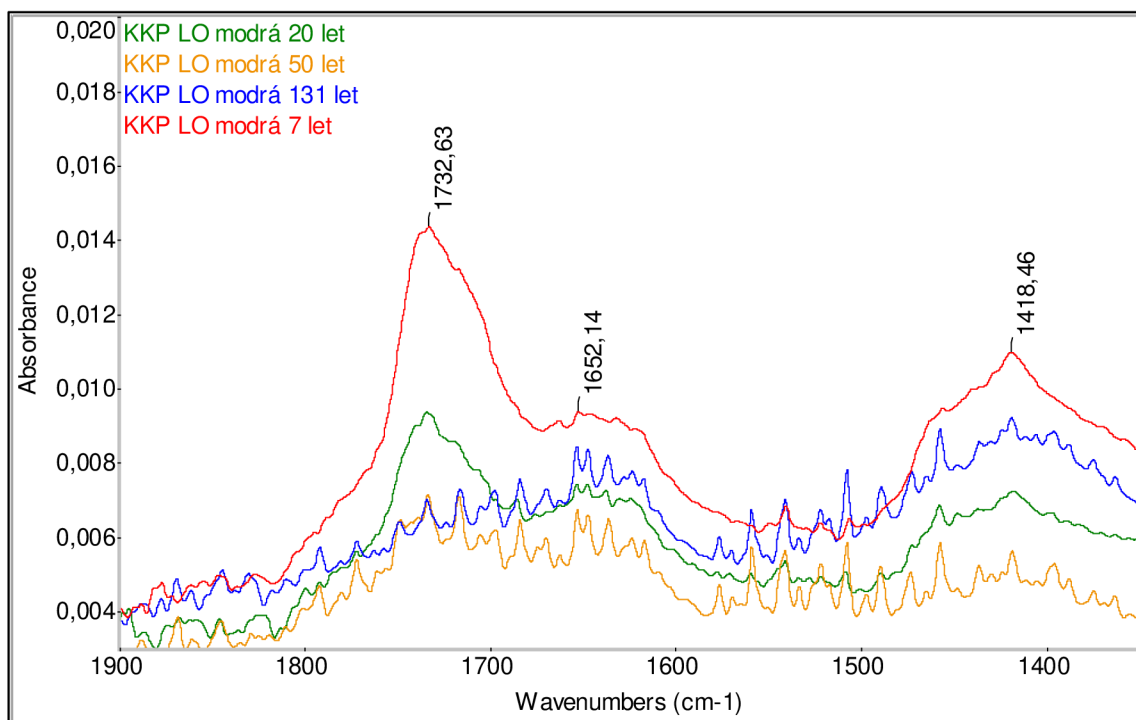
Při porovnání ATR-FTIR spekter měřených vzorků obsahujících lněný olej a ultramarín si lze všimnout změny signálů značící stárnutí malby (obr. 20, Pozn. signál CO_2 nesouvisí se samotným vzorkem). Při porovnání signálů křídla a křídla s naměřenými spektry nebyly nalezeny shody, které by ukazovaly na významný vliv podkladu na spektrum. Potlačení vlivu podkladu je žádoucí při sledování změn na povrchu malby (proto testována technika ATR). Signály v oblasti 3700-3600 cm^{-1} , které značí přítomnost volných OH skupin, jsou viditelné u všech vzorků. Změna těchto signálů se stárnutím vzorků nebyla významná. Spektra obsahují signály valenčních vibrací C-H, které ukazují na přítomnost uhlovodíkových řetězců mastných kyselin. Signál je viditelný u 7letého vzorku, u 20letého vzorku je intenzivnější. U 50letého a 131letého nejsou signály C-H patrné (obr. 21). Při porovnání intenzit jednoho signálu je třeba zvažovat možný vliv experimentálních podmínek, kdy jeho absolutní hodnota může být ovlivněna kontaktem krystalu se vzorkem, roli mohou hrát nerovnosti vzorku. Z tohoto důvodu je vhodnější sledovat relativní změnu signálu, což bylo možné u sledování valenční vibrace C=O v esterech. U nejmladšího vzorku je tento signál intenzivní při vlnové délce 1733 cm^{-1} . [61] U 20letého vzorku je slabší, u 50letého ani 131letého není tento signál viditelný. Během stárnutí dochází k jeho vymizení. Skutečnost, že nejde pouze o pokles signálu například v důsledku horšího kontaktu krystalu ATR s povrchem vzorku, a tedy horší citlivosti měření, dokládá poměr signálů při 1733 a 1652 cm^{-1} . Z jejich srovnání je zřejmé, že se snižuje relativní intenzita esterového píku a vůči píku při 1652 cm^{-1} . Se stárnutím se také mění poměr pásu v oblasti 1652 cm^{-1} vůči pásu 1418 cm^{-1} . Při vlnové délce okolo 1652 cm^{-1} lze pozorovat signál u všech vzorků a se stářím jeho intenzita klesá (obr. 22).



Obrázek 20: ATR-FTIR spektra vzorků modré malby obsahující klišokřídový podklad, ultramarín a lněný olej, stáří 7, 20, 50 a 131 let



Obrázek 21: Detail ATR-FTIR spekter vzorků modré malby obsahující klišokřídový podklad, lněný olej a ultramarín zobrazující signály v oblasti valenčních vibrací O-H a C-H vazeb



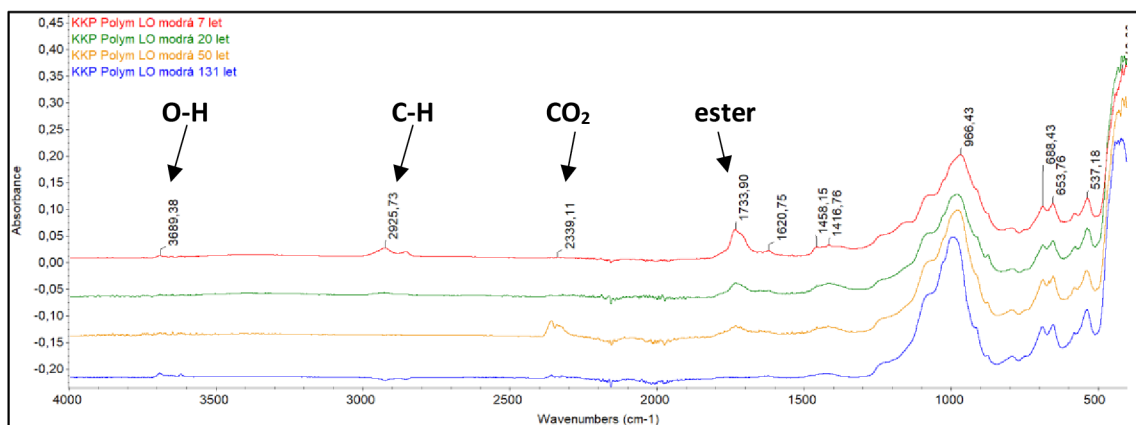
Obrázek 22: Detail ATR-FTIR spekter vzorků modré malby obsahující klišokřídový podklad, lněný olej a ultramarín v oblasti signálu esterů (1732 cm^{-1})

Z uvedeného vyplývá, že stárnutí lze sledovat pomocí změny signálů při 1733 cm^{-1} a v oblasti $2940\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$. Pokles signálu esterové skupiny dovoluje dobře odlišit mezi sebou vzorky 7 a 20leté, lze je také rozpoznat od vzorků 50 a 131letých. Ty ale už mezi sebou odlišit na základě popsaného měření nelze. Výsledky naznačují, že všechny vzorky od stáří cca 50 let budou poskytovat podobný průběh spektra v hodnocených oblastech a nelze tak rozhodnout o jejich stáří. Pro přesnost je třeba připomenout, že studovány byly urychleně stárnuté vzorky, přičemž proces změn v materiálu vzorků obecně nemusí být shodný s přirozeným stárnutím.

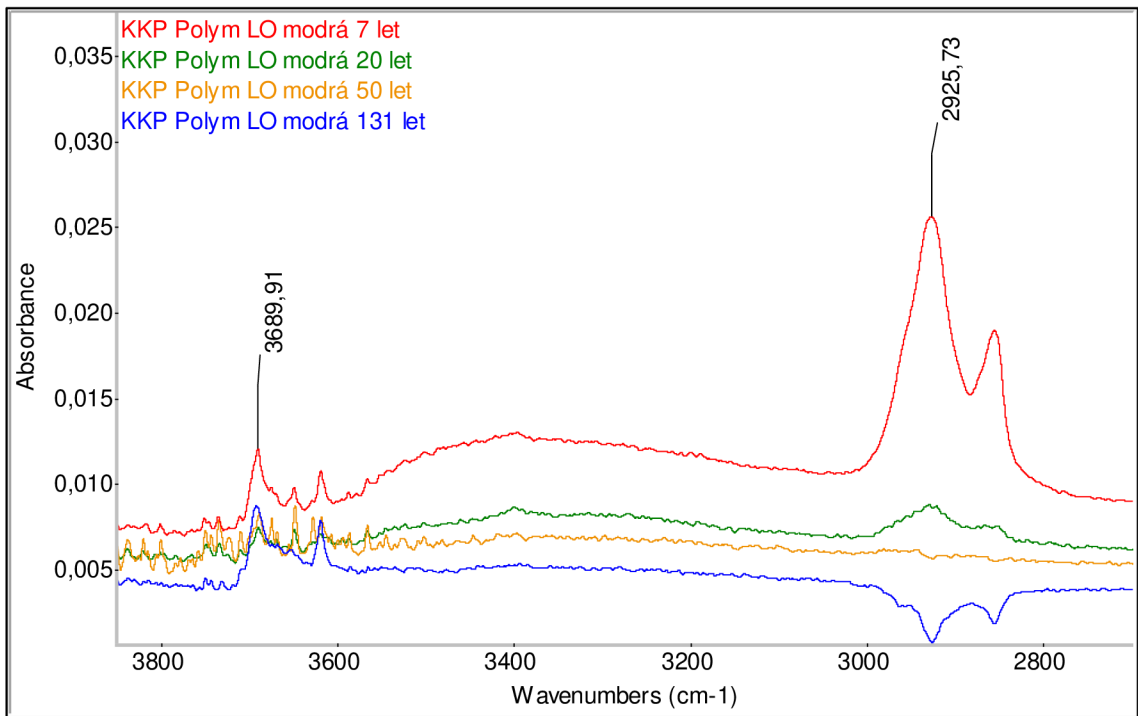
4.1.1.2 Ultramarín s polymerovaným lněným olejem

Při srovnání měřených ATR-FTIR spekter lze pozorovat intenzivnější signály u nejmladšího vzorku, se stářím intenzita klesá (obr. 23). U nejméně stárnutého vzorku obsahující polymerovaný lněný olej se vyskytují nejvyšší signály valenčních vibrací O-H, ($3700\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$), které patří ultramarínu. Zhruba stejné signály se vyskytují u 131letého vzorku, ale u 20letého a 50letého nebyly tyto signály pozorovány. Tyto

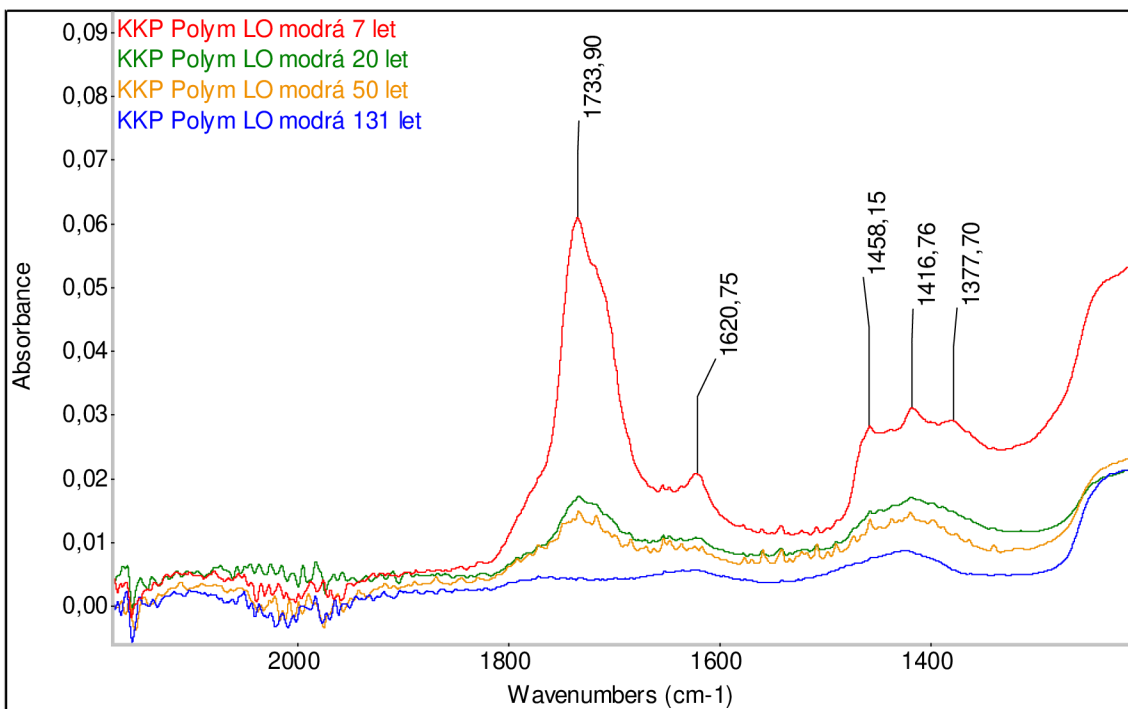
výsledky ukazují na nevhodnost používat tuto část spektra pro hodnocení stáří zkoumaných barevných vrstev. U 7letého vzorku se vyskytují signály vibrací C-H vazeb v oblasti 3000-2850 cm^{-1} , které u starších vzorků nejsou viditelné (obr 24). Se zvyšujícím se stářím vzorků klesá intenzita píku signalizujícího estery při 1734 cm^{-1} . Tento signál je viditelný u vzorku starého 7, 20 a 50 let, ale u posledních dvou je intenzita téměř identická. Porovnáním stárnoucích vzorků v oblasti od 1800 do 1300 cm^{-1} lze pozorovat změnu poměrů jednotlivých signálů. Zatímco u 7letého vzorku je poměr signálu v oblasti 1734 ku 1622 cm^{-1} ze všech vzorků největší, se zvyšujícím stářím se tento poměr mění, u 131letého vzorku je dokonce vyšší signál 1622 cm^{-1} . Také se mění poměr signálů pásů při 1734 cm^{-1} a v oblasti 1460-1370 cm^{-1} . U 7letého vzorku je signál ztrojeného pásu mnohem menší než signál esterů, u 20letého a 50letého vzorku je intenzita obou signálů podobná. U 131letého vzorku je intenzita signálu pásu v oblasti 1460-1370 cm^{-1} vyšší než signál nacházející se při 1734 cm^{-1} (obr. 25).



Obrázek 23: ATR-FTIR spektra vzorků modré malby obsahující, křehokřídový podklad, ultramarín a polymerovaný lněný olej, stáří 7, 20, 50 a 131 let



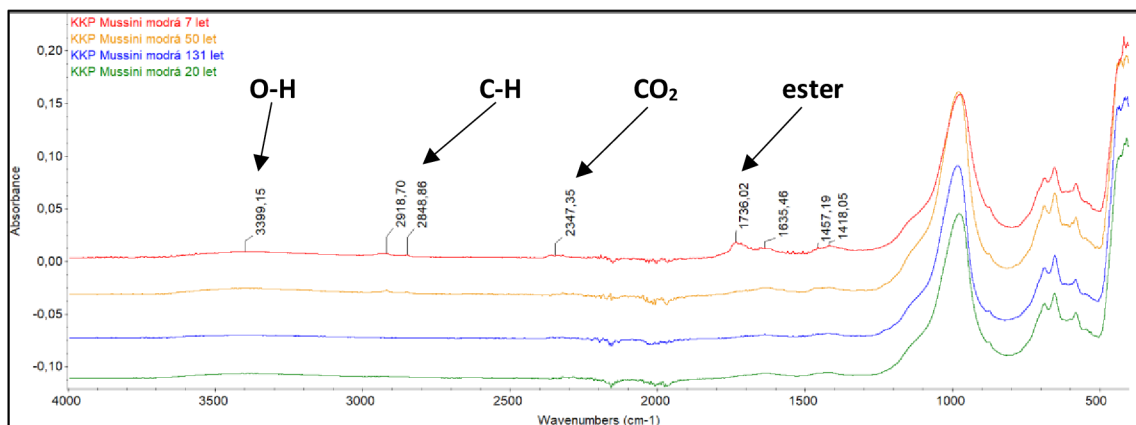
Obrázek 24: Detail ATR-FTIR spekter vzorků modré malby obsahující klišokřídový podklad, polymerovaný lněný olej a ultramarín zobrazující signály v oblasti valenčních vibrací O-H a C-H vazeb



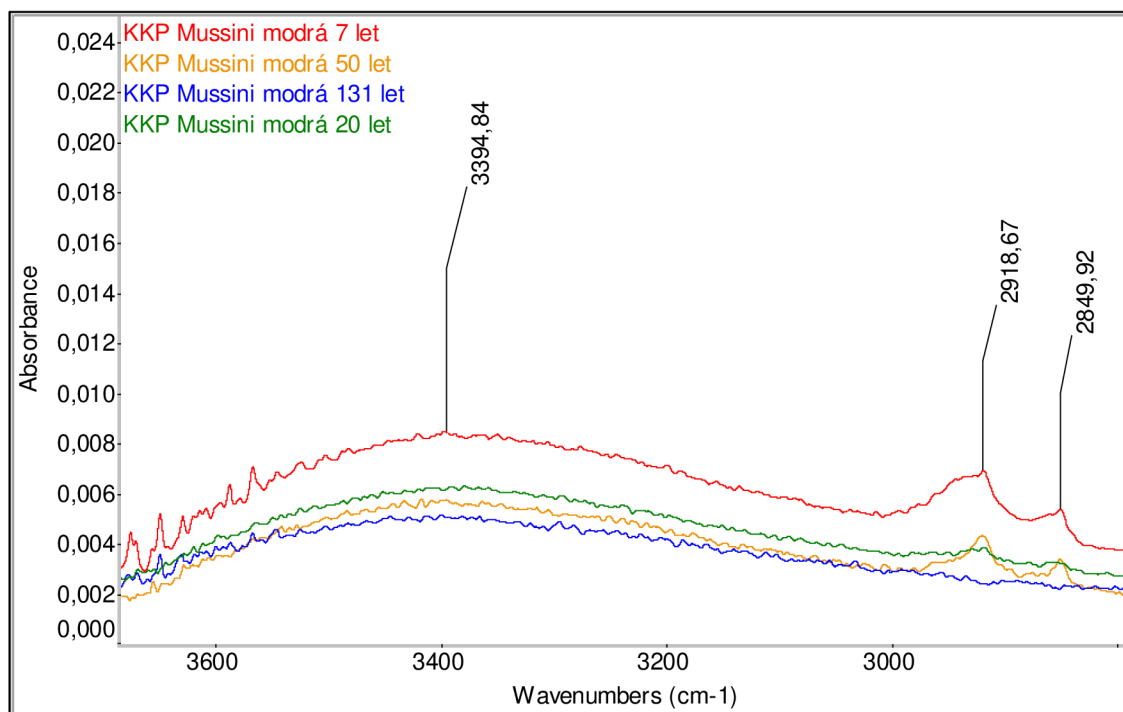
Obrázek 25: Detail ATR-FTIR spekter vzorků modré malby obsahující klišokřídový podklad, polymerovaný lněný olej a ultramarín v oblasti signálu esterů (1733 cm^{-1})

4.1.1.3 Olejová barva Mussini obsahující ultramarín

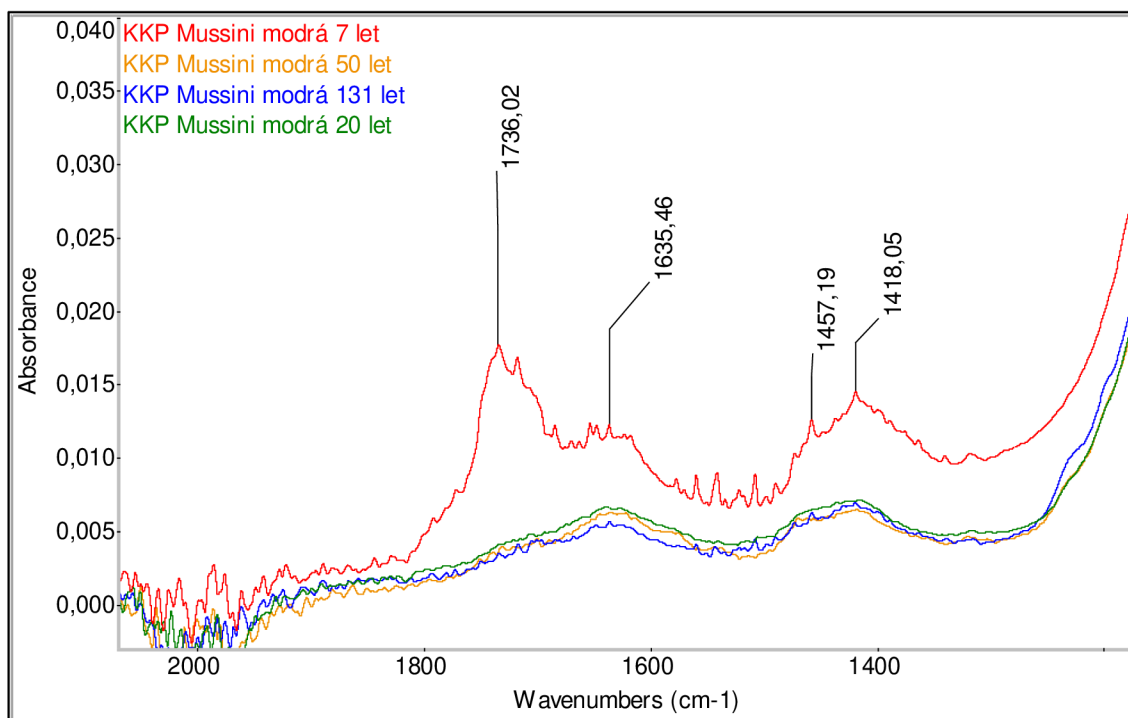
Srovnáním spekter 7letého, 20letého, 50letého a 131letého vzorku obsahujícího barvu Mussini lze sledovat změnu signálů v jednotlivých spektrech. V oblasti okolo 2347 cm^{-1} se u nejmladšího a nejstaršího vzorku vyskytuje signál oxidu uhličitého, jehož zvýšení není dáno stárnutím vzorků (obr. 26). Všechny vzorky olejové barvy Mussini s ultramarínem obsahují signály v oblasti $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, které ukazují na přítomnost vodíkových můstků. Tyto signály mají vyšší intenzitu než signály C-H vibrací. Této intenzitě přispívá složení barvy Mussini, obsahující pryskyřici a další příměsi. Nejvyšší signály se vyskytují u 7letého vzorku, se stárnutím signály klesají. U žádného vzorku se nevyskytují signály pro vibraci O-H vazby při vlnočtu $3700\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$. Na přítomnost C-H vazeb ukazují signály okolo 2918 a 2848 cm^{-1} . Nejvyšší jsou u 7letého, dále jsou pozorovatelné u 50letého i 20letého, ale u 131letého vzorku není tento signál viditelný (obr. 27). Marker stárnutí barevné vrstvy se nachází v oblasti okolo 1736 cm^{-1} , který dokládá přítomnost esterů. Tento signál je dobře viditelný u 7letého vzorku, ale u starších není detekovatelný a nelze je na jeho základě odlišit. U nejmladšího vzorku jsou také výrazné signály v oblasti od 1670 do 1615 cm^{-1} . Některé signály v této oblasti by mohly značit příspěvek dvojných vazeb. U starších vzorků se signály snižují s dobou stárnutí. U 7letého vzorku jsou také výrazné signály při vlnočtu 1458 a 1418 , které rovněž klesají se stářím vzorků. 20letý, 50letý a 131letý vzorek nejsou v této oblasti rozeznatelné (obr. 28).



Obrázek 26: ATR-FTIR spektra vzorků modré malby na klišokřídovém podkladu s ultramarínovou barvou Mussini stárnutých na 7, 20, 50 a 131 let



Obrázek 27: Detail ATR-FTIR spekter vzorků modré malby obsahující klišokřídový podklad, olejovou barvu Mussini obsahující ultramarín zobrazující signály v oblasti valenčních vibrací O-H a C-H vazeb

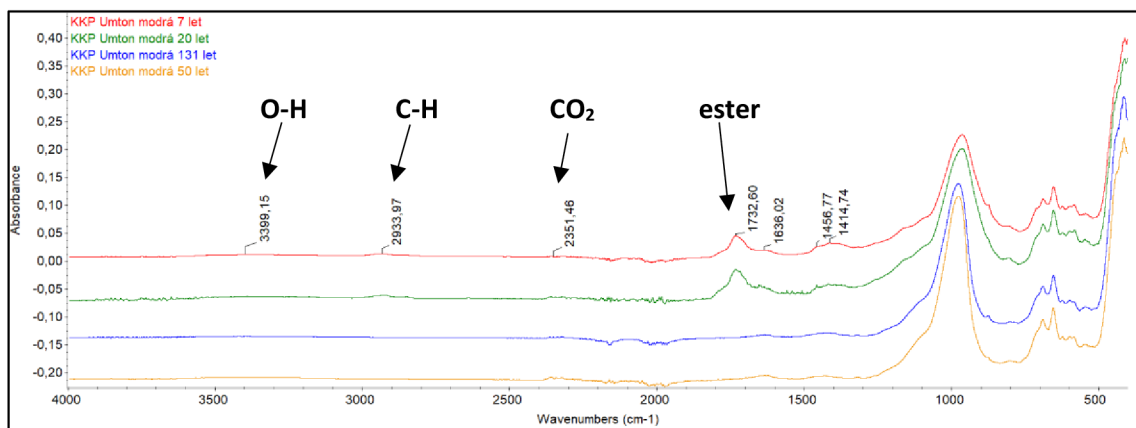


Obrázek 28: Detail ATR-FTIR spekter vzorků modré malby obsahující klišokřídový podklad, olejovou barvu Mussini obsahující ultramarín v oblasti signálu esterů (1736 cm^{-1})

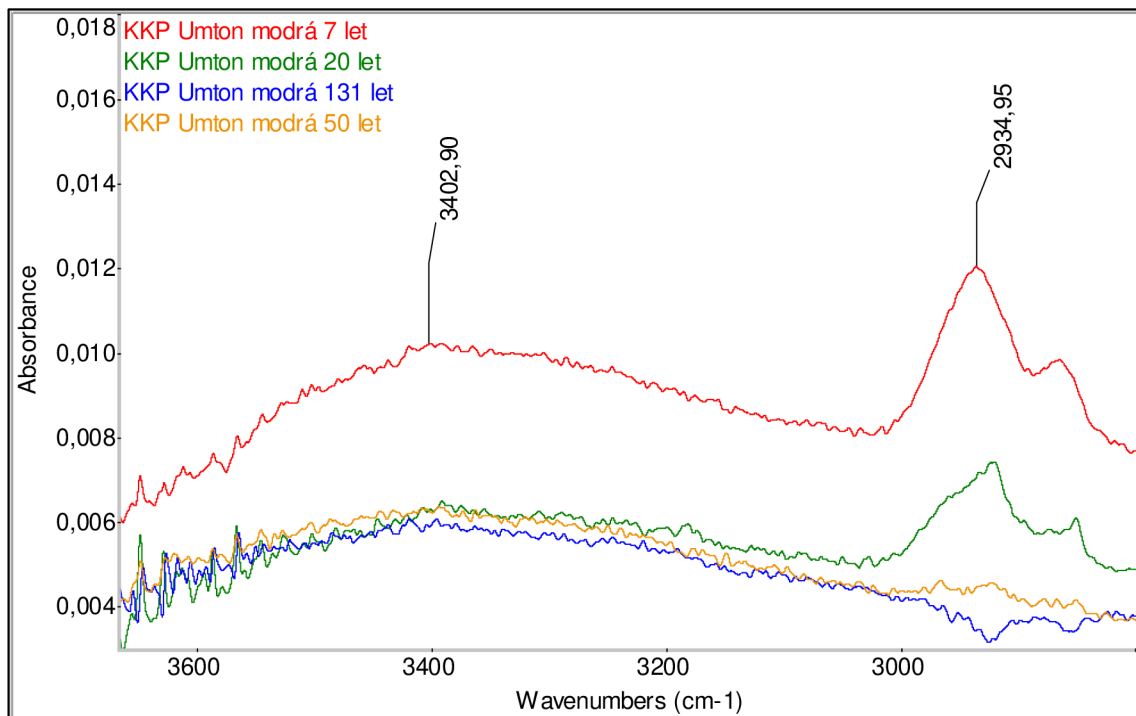
4.1.1.4 Olejová barva Umton obsahující ultramarín

Při porovnání spekter vzorků obsahujících ultramarínovou barvu Umton nebyl v žádném z nich patrný signál pro valenční vibraci O-H v oblasti $3700\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$. U 20letého a 50letého se vyskytuje signál v oblasti okolo 2347 cm^{-1} způsobený oxidem uhličitým. Tento signál tedy neurčuje degradaci malby (obr. 29). Ve spektrech v oblasti od 3600 cm^{-1} do 3000 cm^{-1} lze pozorovat signál O-H skupiny tvořící vodíkové můstky. U 7letého vzorku je signál nejintenzivnější, u starších vzorků je signál nižší a vzorky jsou od sebe nerozeznatelné. Při vlnočtu $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ je u 7letého a 20letého vzorku pozorovatelný signál valenční vibrace C-H vazby, který má největší intenzitu u nejmladšího vzorku. U 50letého vzorku je signál pozorovatelný, ale u 131letého vzorku už nikoli (obr. 30). Signál esterů nacházející se při 1733 cm^{-1} je nejvyšší u 7letého vzorku. Menší signál je pozorovatelný u 20letého vzorku, u 50letého a 131letého vzorku signál ve spektru nebyl pozorován. 7letý vzorek má nejvyšší signály při vlnočtu okolo 1653,

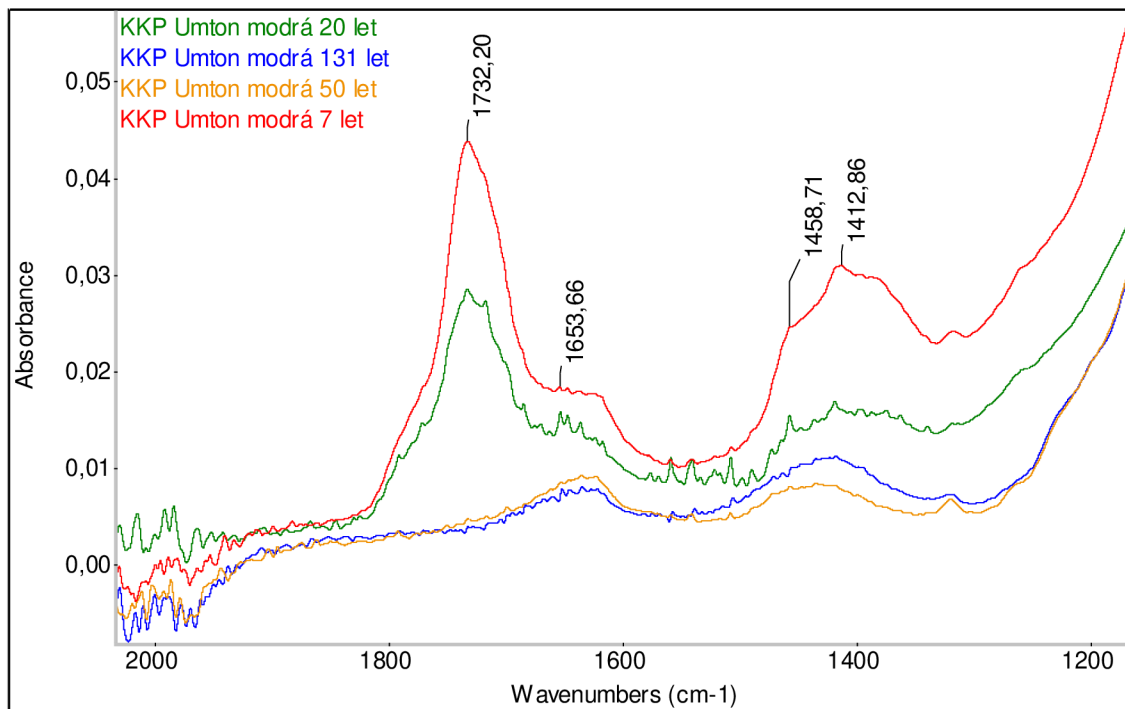
1458 a 1415 cm^{-1} , které se stáří vzorků snižují. U těchto signálů lze odlišit 7letý a 20letý, ale už ne 50letý a 131letý vzorek (obr. 31).



Obrázek 29: ATR-FTIR spektra vzorků modré malby na křidlovém podkladu s ultramarínovou barvou Umton stárnutých na 7, 20, 50 a 131 let



Obrázek 30: Detail ATR-FTIR spekter vzorků modré malby obsahující křidlový podklad, olejovou barvu Umton obsahující ultramarín zobrazující signály v oblasti valenčních vibrací O-H s vodíkovými můstky a C-H vazeb



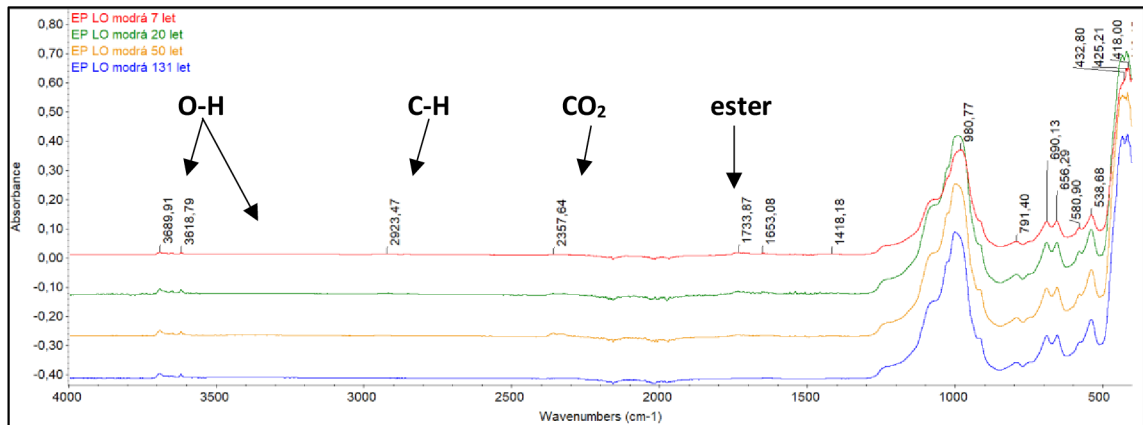
Obrázek 31: Detail ATR-FTIR spekter vzorků modré malby obsahující klišokřídový podklad, olejovou barvu Upton obsahující ultramarín v oblasti signálu esterů (1732 cm^{-1})

4.1.2 Modrá malba na emulzním podkladu

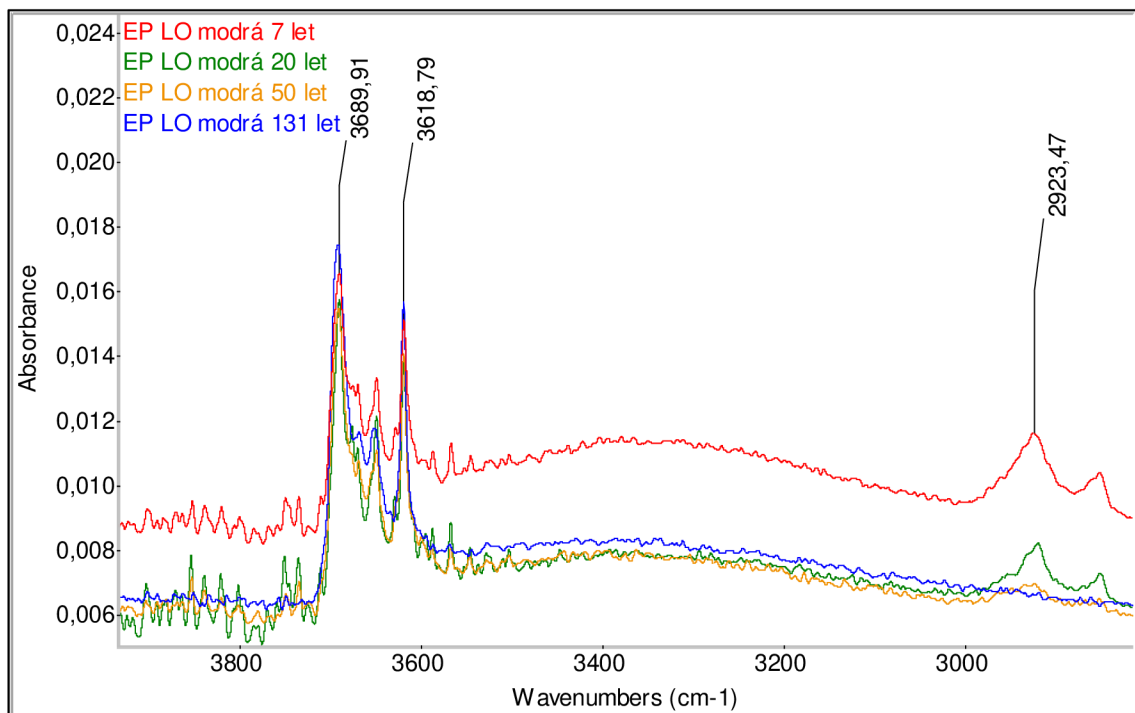
4.1.2.1 Ultramarín se lněným olejem

ATR-FTIR analýzou vzorků obsahujících ultramarín a lněný olej, které byly stárnuté na 7, 20, 50 a 131 let lze porovnat signály složek barvy. Srovnání naměřených spekter poskytuje obr. 32. Všechny měřené vzorky obsahují podobný signál při vlnočtu v oblasti $3700\text{--}3600$, který patří valenčním vibracím vazby v OH skupině. Signál, který je v této oblasti mírně větší než u ostatních, patří 131letému vzorku, což opět dokládá jeho nevhodnost pro posouzení stáří barevné vrstvy. 7letý vzorek vykazuje nejvyšší signál v oblasti $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, která charakterizuje zapojení O-H skupiny do vodíkové vazby. Vzorky staré 20, 50 a 131 let mají tento signál podobně vysoký, nerozeznatelný od sebe navzájem. Píky nacházející se při vlnočtu 2923 cm^{-1} a zhruba 2850 cm^{-1} patří valenční vibraci C-H vazeb. Tyto vibrace jsou nejvyšší u 7letého vzorku, se stářím se snižují, až přestanou být u 131letého vzorku viditelné. Detail těchto signálů je zobrazen na obr. 33. Přítomnost esterové skupiny charakterizuje signál při 1733 cm^{-1} . Tento signál je nejvyšší

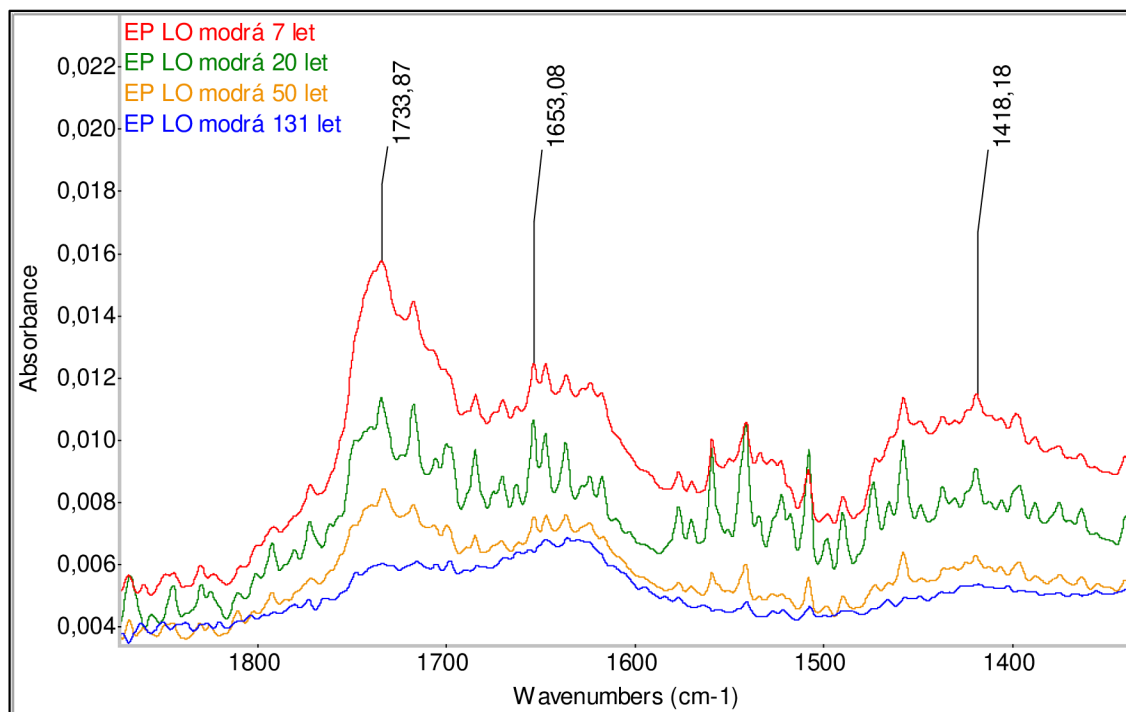
u 7letého vzorku a klesá s rostoucím stářím vzorku. Intenzita pásu signálu při vlnočtu 1653 cm^{-1} také klesá se stářím vzorků, ale při porovnání poměru signálu esterů a signálů v oblasti vlnočtu 1653 lze pozorovat relativně větší pokles v případě esterů. Se stářím vzorků klesá také intenzita signálu 1418 cm^{-1} . Tyto signály lze detailněji pozorovat na obr. 34.



Obrázek 32: ATR-FTIR spektra vzorků modré malby na emulzním podkladu s ultramarínem a lněným olejem stárnutých na 7, 20, 50 a 131 let



Obrázek 33: Detail ATR-FTIR spekter vzorků modré malby obsahující emulzní podklad, lněný olej a ultramarín zobrazující signály v oblasti valenčních vibrací O-H a C-H vazeb

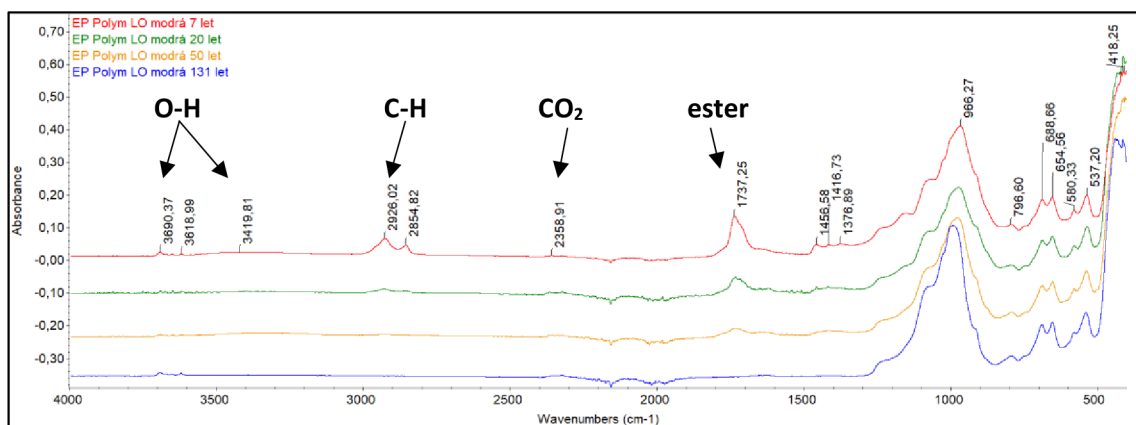


Obrázek 34: Detail ATR-FTIR spekter vzorků modré malby obsahující emulzní podklad, lněný olej a ultramarín v oblasti signálu esterů (1733 cm^{-1})

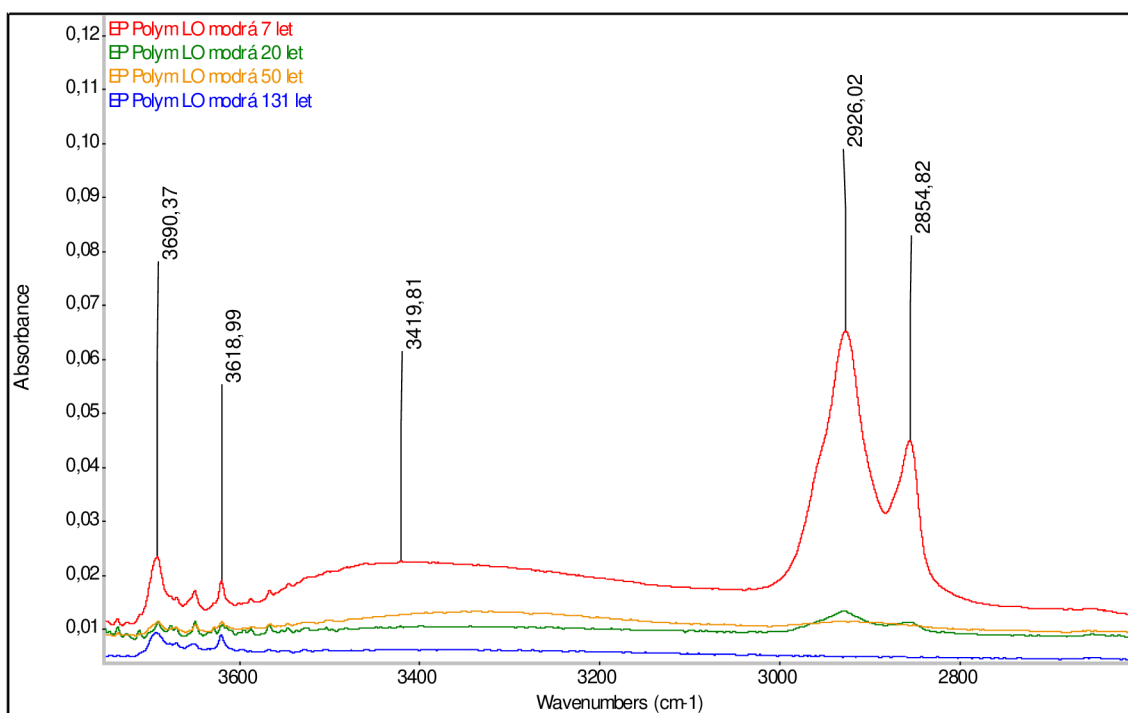
4.1.2.2 Ultramarín s polymerovaným lněným olejem

ATR-FTIR spektra vzorků modré malby obsahující ultramarín a lněný olej stárnuté na 7, 20, 50 a 131 let jsou zobrazeny na obr. 35. Všechna spektra obsahují signál v oblasti $3700\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ (valenční vibrace O-H). Signály s nejvyšší intenzitou obsahuje vzorek starý 7 let. 131letý vzorek má tyto signály také viditelné, ale jsou menší než u 7letého vzorku. 20 a 50leté vzorky mají tyto signály minimální a téměř totožné. Pás v oblasti vlnočtu od $3600\text{ do }3000\text{ cm}^{-1}$ odpovídá O-H skupině tvořící vodíkovou vazbu. Nejintenzivnější signál má 7letý vzorek. Podobné intenzity signálů mají 20 a 50letý vzorek. U 131letého vzorku nejsou signály pro vodíkové můstky viditelné. Signály pro valenční vibrace C-H vazeb nacházející se při vlnočtu $2926\text{ a }2854\text{ cm}^{-1}$ jsou nejvyšší u nejmladšího vzorku. Tyto signály lze pozorovat i u 20letého vzorku, nikoli však u vzorku starého 50 a 131 let (obr. 36). Nejvyšší signál prokazující přítomnost esterů se nachází při vlnočtu 1737 cm^{-1} u 7letého vzorku. Se stářím tento signál klesá. Vzorek starý 20 let

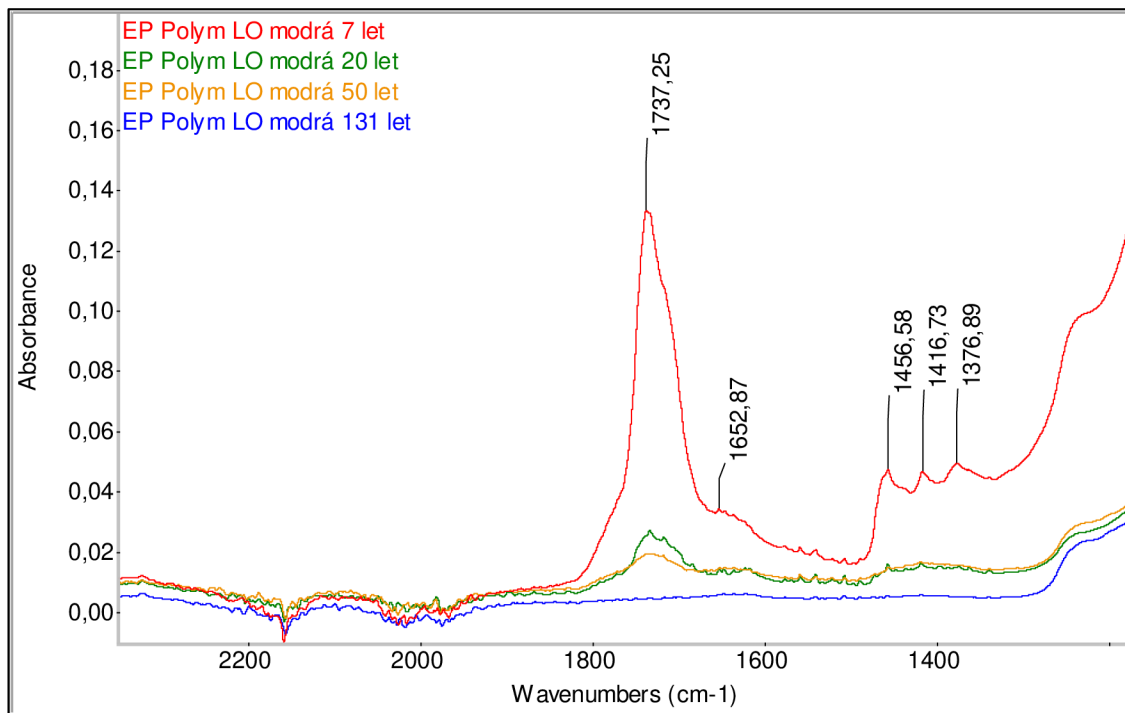
má pro estery vyšší signál než vzorek starý 50 let. U 131letého vzorku není tento signál vůbec pozorován. U ostatních signálů při vlnočtech 1652, 1458, 1416 a 1376 cm^{-1} má 7letý vzorek výraznější intenzitu než ostatní vzorky. 20 a 50letý vzorek mají tyto signály téměř stejné a u 131letého vzorku nejsou pozorovatelné. Detail těchto signálů se nachází na obr. 37.



Obrázek 35: ATR-FTIR spektra vzorků modré malby na emulzním podkladu s ultramarínem a polymerovaným lněným olejem stárnutých na 7, 20, 50 a 131 let



Obrázek 36: Detail ATR-FTIR spekter vzorků modré malby obsahující emulzní podklad, polymerovaný lněný olej a ultramarín zobrazující signály v oblasti valenčních vibrací O-H s vodíkovými můstky a C-H vazeb

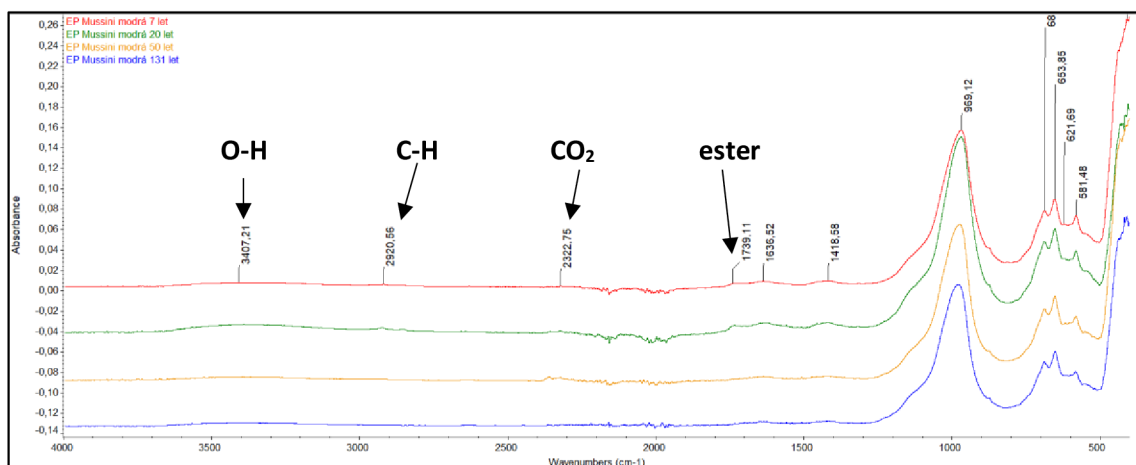


Obrázek 37: Detail ATR-FTIR spekter vzorků modré malby obsahující emulzní podklad, polymerovaný lněný olej a ultramarín v oblasti signálu esterů (1737 cm⁻¹)

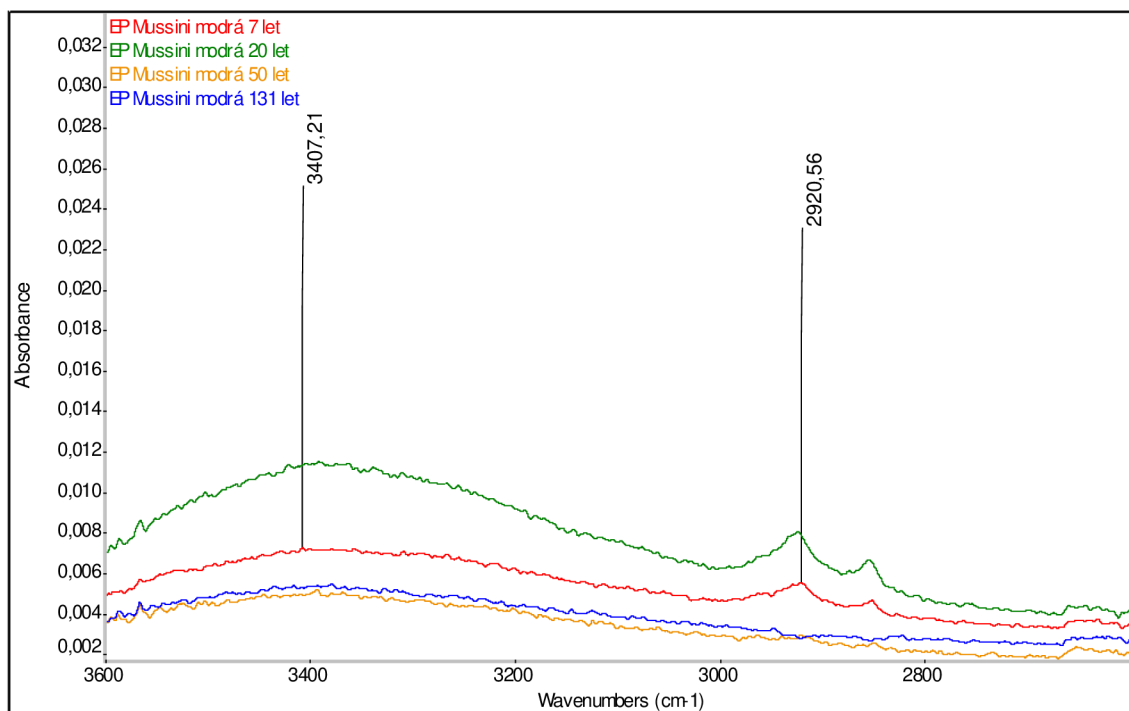
4.1.2.3 Ultramarín v olejové barvě Mussini

Signály vzorků olejové barvy Mussini obsahující ultramarín jsou srovnány na obr. 38. Podobně jako u předchozích vzorků i tato spektra obsahují signály vodíkových interakcí, které převyšují intenzitu C-H vibrací. K vyšší intenzitě H-můstků přispívají nejen složky barvy Mussini. Tyto signály však nekorelují se stářím vzorku. Valenční vibrace C-H vazeb mají nejvyšší intenzitu u 20letého a 7letého vzorku, u vzorku starého 50 a 131 let nejsou pozorovatelné (obr. 39). Signál esterové vazby při 1739 cm⁻¹ je viditelný pouze u 7 a 20letého vzorku. Nízká intenzita u 7letého vzorku může být zapříčiněná špatným kontaktem ATR krystalu se vzorkem. Poměr signálu esteru a dalších signálů (při vlnočtu 1636 a 1418 cm⁻¹) je stejný u 7 a 20 let, ale při srovnání obou těchto spekter se vzorky starými 50 a 131 let se tento poměr mění (obr. 40). Z tohoto detailu spekter nelze přesvědčivě rozlišit stáří vzorků. Spektra obsahují šum, který mohl

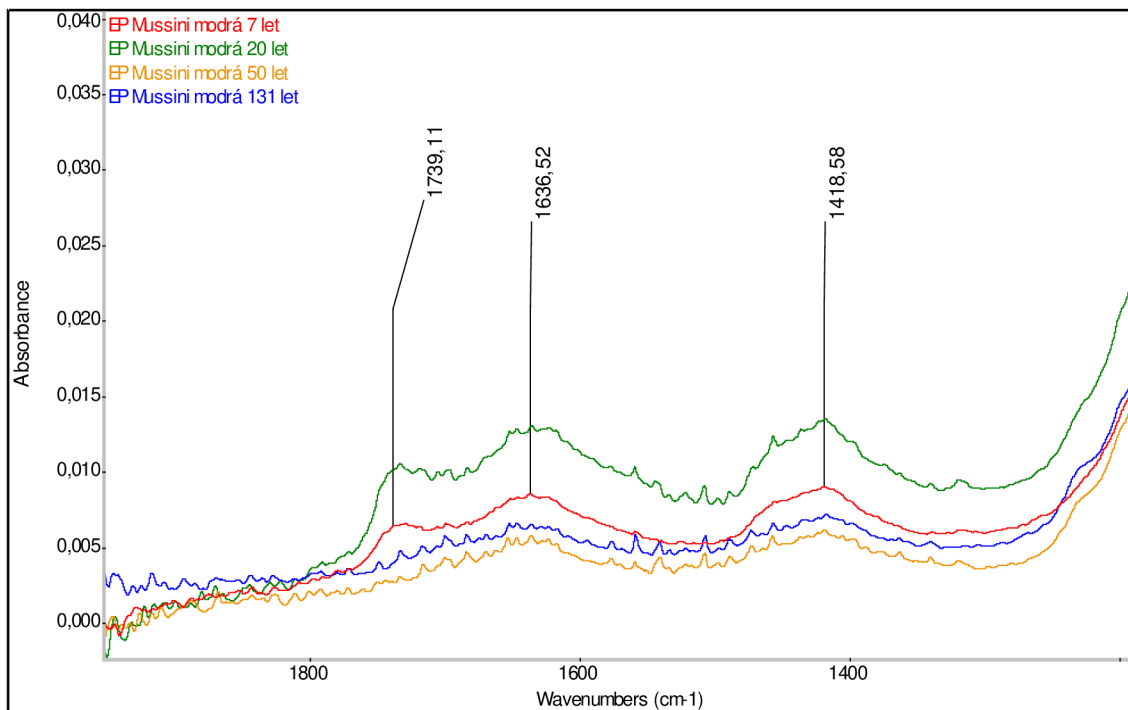
vzniknout nedostatečným přilnutím vzorku ke krystalu. Porovnáním ATR-FTIR spekter malby 7letého vzorku, která byla seškrábnutá (destrukce vzorku) a pouze přiložená si lze všimnout rozdílné intenzity signálů (obr. 41. Výhodou ATR-FTIR spektrometrie (uspořádání testovaného v této práci) je nedestruktivní měření. Při alternativním přístupu, tj. seškrábnutí malby se již vzorek mění.



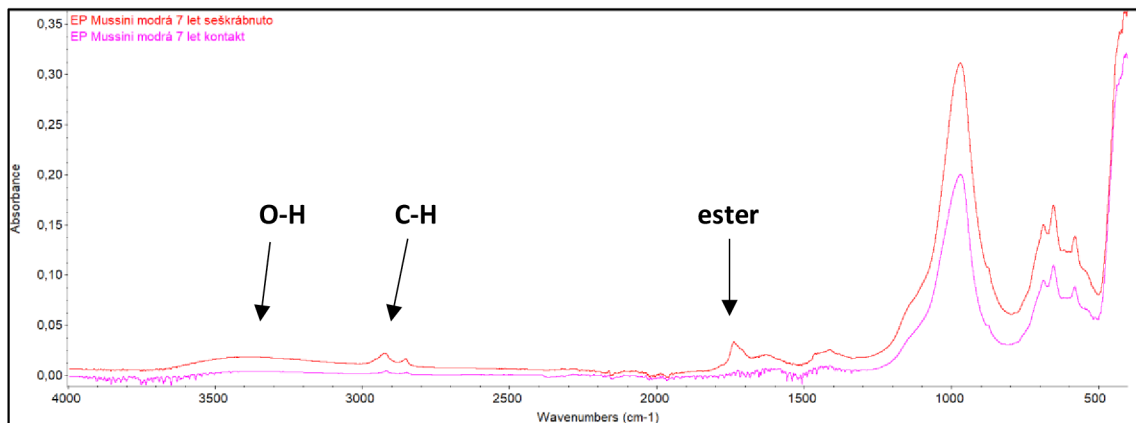
Obrázek 38: ATR-FTIR spektra vzorků modré malby na emulzním podkladu s ultramarínovou barvou Mussini, stáří 7, 20, 50 a 131 let



Obrázek 39: Detail ATR-FTIR spekter vzorků modré malby obsahující emulzní podklad, olejovou barvu Mussini obsahující ultramarín zobrazující signály v oblasti valenčních vibrací O-H s vodíkovými můstky a C-H vazeb



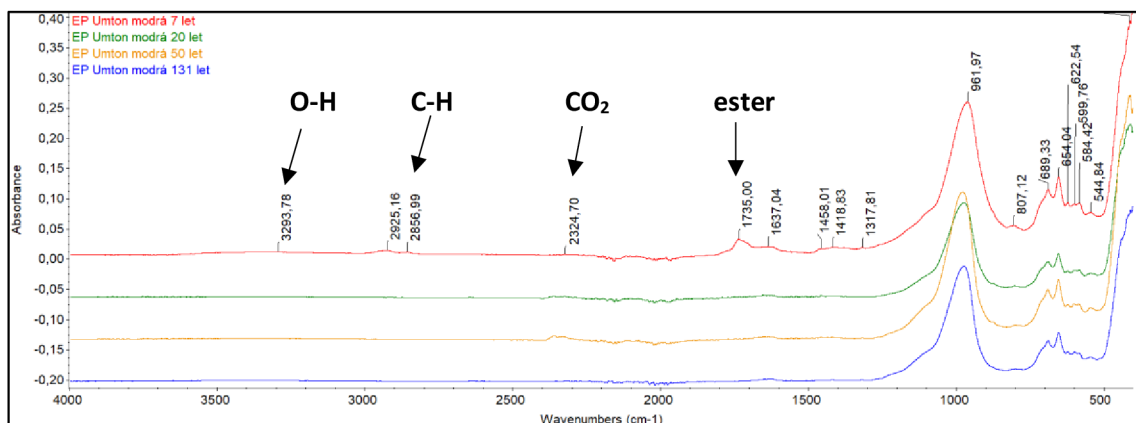
Obrázek 40: Detail ATR-FTIR spekter vzorků modré malby obsahující emulzní podklad, olejovou barvu Mussini obsahující ultramarín v oblasti signálu esterů (1739 cm⁻¹)



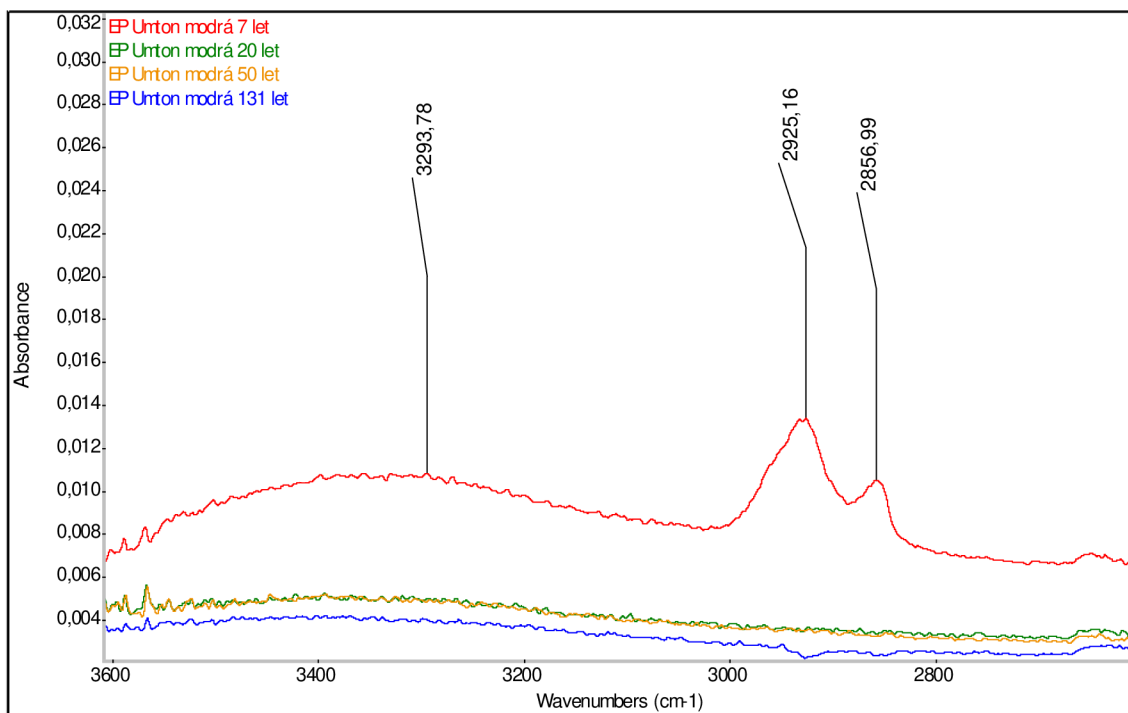
Obrázek 41: Srovnání FTIR-ATR spekter 7letého vzorku modré malby obsahující barvu Mussini, která byla analyzována přes povrch vzorku (nedestruktivně) a seškrábnutím malby (destruktivně)

4.1.2.4 Ultramarín v olejové barvě Umton

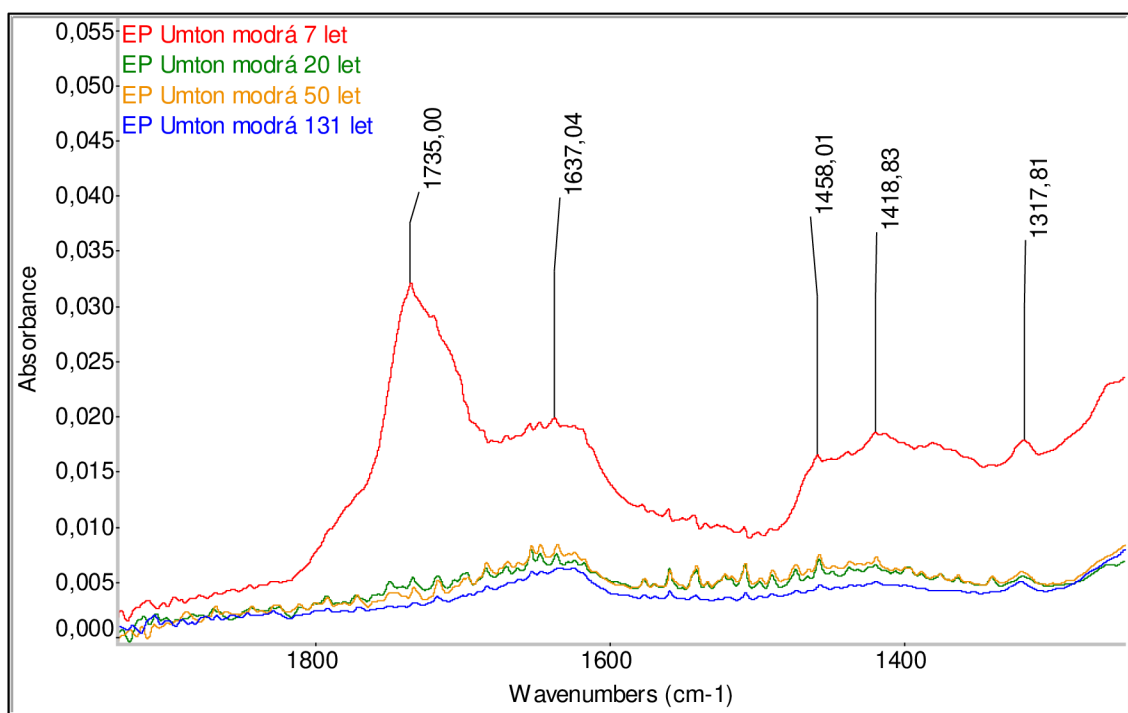
Srovnání spekter olejové barvy Umton obsahující ultramarín poskytuje obr. 42. Nejvyšší signál vodíkových můstků obsahuje 7letý vzorek. Jeho maximum je při 3293 cm⁻¹. Tento vzorek má také nejintenzivnější signály patřící valenční vibraci C-H vazeb. U vzorků starých 20, 50 a 131 let nejsou signály náležející OH skupině zapojené do vodíkové vazby ani C-H vibraci pozorovatelné (obr. 43). Signály značící přítomnost esterové skupiny při vlnočtu 1736 cm⁻¹ jsou viditelné pouze u 7letého vzorku. U 20, 50 a 131letého vzorku není tento signál patrný. Z toho plyne, že se nedají rozeznat vzorky starší 20 let. U všech vzorků se vyskytuje pás okolo vlnočtu 1637 cm⁻¹. Největší intenzitu má vzorek starý 7 let, u starších vzorků je signál téměř stejný, ale má nižší intenzitu. Další signály vykazované 7letým vzorkem se nachází při 1458, 1418 a 1317 cm⁻¹, jejich intenzita klesá se stářím vzorků. Detail spekter esterových a dalších signálů ukazuje obr. 44. Spektra 20, 50 a 131letých vzorků jsou zatížena šumem.



Obrázek 42: ATR-FTIR spektra vzorků modré malby na emulzním podkladu s ultramarínovou barvou Umton, stáří 7, 20, 50 a 131 let



Obrázek 43: Detail ATR-FTIR spekter vzorků modré malby obsahující emulzní podklad, olejovou barvu Mussini obsahující ultramarín zobrazující signály v oblasti valenčních vibrací O-H s vodíkovými můstky a C-H vazeb



Obrázek 44: Detail ATR-FTIR spekter vzorků modré malby obsahující emulzní podklad, olejovou barvu Umton obsahující ultramarín v oblasti signálu esterů (1735 cm^{-1})

Shrnutí analýzy výsledků modré malby

Z porovnání ATR-FTIR spekter vzorků s klišokřídovým a emulzním podkladem je patrné, že při ATR-FTIR měření nemá podklad významný vliv na změny signálů, které charakterizují stárnutí malby. U všech vzorků se zvyšujícím stářím klesá intenzita esterového signálu při vlnočtu 1733 cm^{-1} a intenzita C-H vazeb při 2925 a 2855 cm^{-1} . Pomocí poklesu těchto intenzit však nelze jednoznačně odlišit stáří vzorků. Je třeba připomenout, že je vhodné sledovat změny poměru vybraných signálů, nikoli pouze pokles absolutní intenzity. Výsledky klišokřídového podkladu a emulzního podkladu nejsou zcela totožné, i když se na výsledných spektrech nebyly signály podkladů pozorovatelné. Nejčastěji se daly odlišit vzorky staré 7 let. Odlišitelnost vzorků modré malby na základě stáří udává tab. 4 na str. 90.

4.2 Bílá malba

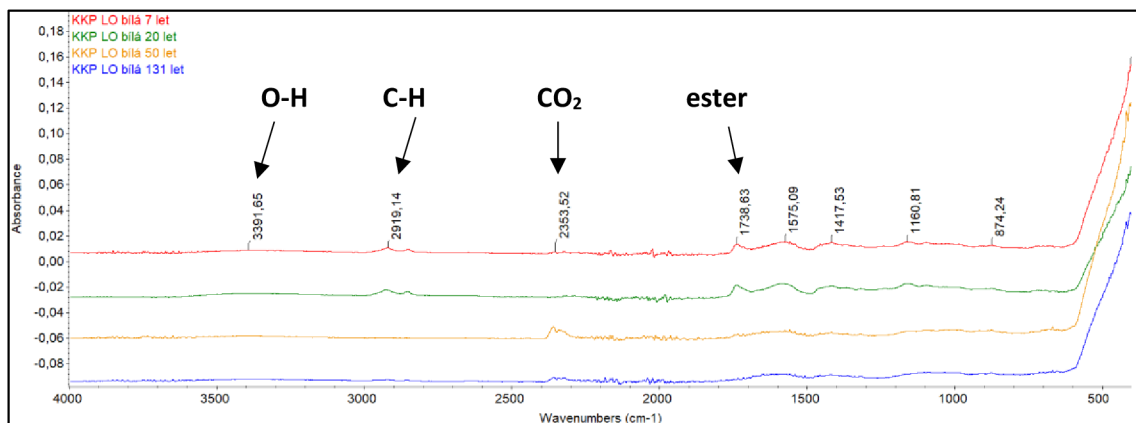
Bílá malba obsahuje zinkovou bělobu. Samotná se při ATR-FTIR měření projevuje signály v oblastech 1570-1500 cm^{-1} a 1490-1380 cm^{-1} . [60]

4.2.1 Bílá malba na klišokřídovém podkladu

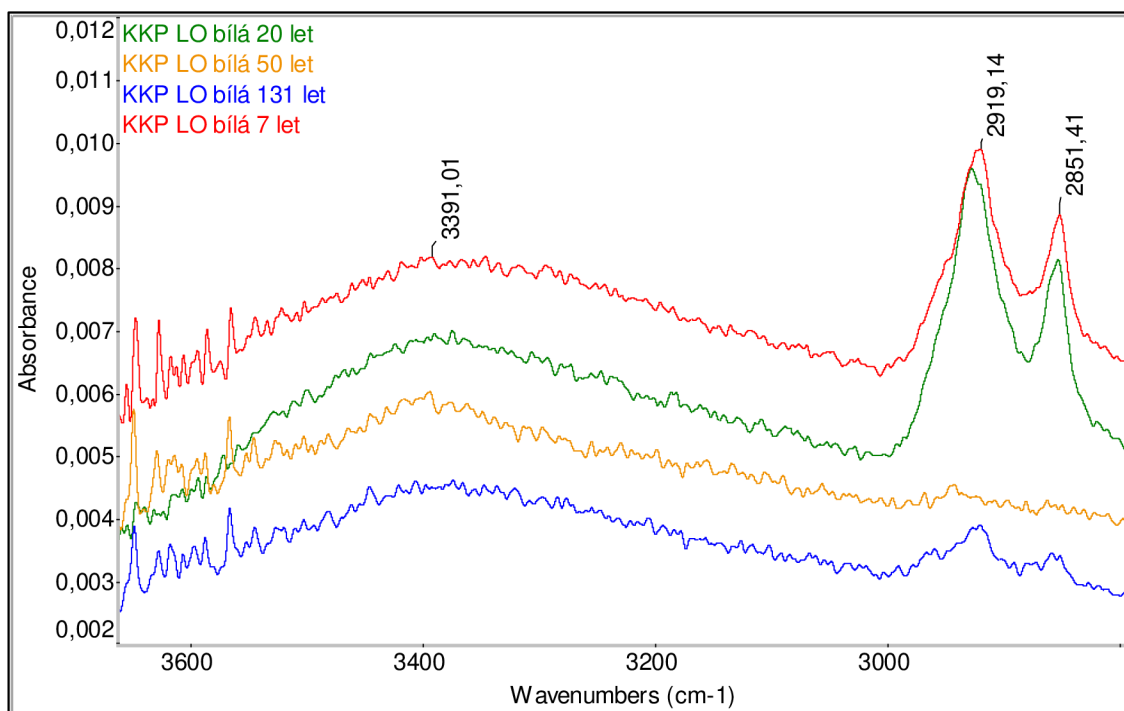
4.2.1.1 Zinková běloba se lněným olejem

Srovnáním spekter stárnutých vzorků zinkové běloby se lněným olejem lze pozorovat změny v intenzitách signálů při určitých vlnočtech (obr. 45). Všechny vzorky obsahují pás v oblasti 3600-3000 cm^{-1} , který ukazuje na tvorbu vodíkových můstků. Tento signál je u všech vzorků zhruba stejně velký, a proto nepoukazuje na stáří vzorků. 7letý a 20letý vzorek obsahují zřetelné signály valenčních vibrací C-H vazeb při vlnočtu 2919 a 2851 cm^{-1} . Tyto vibrace jsou zřetelné i u 131letého vzorku, ale 50letý vzorek tento signál neobsahuje (obr. 46). V oblasti od 1800 do 1300 cm^{-1} se nachází signály při vlnočtu 1737, 1574, 1417, 1363 a 1318 cm^{-1} . Tyto signály jsou viditelné u vzorků se stářím 7 a 20 let a mají téměř totožnou intenzitu. Signál při vlnočtu 1737 cm^{-1} patřící esterům se nevyskytuje u vzorku starém 50 a 131 let. Signály při 1574, 1417, 1363 a 1318 cm^{-1} jsou u 50letého a 131letého vzorku nižší, mají podobnou intenzitu a jsou hůře pozorovatelné (obr. 47).

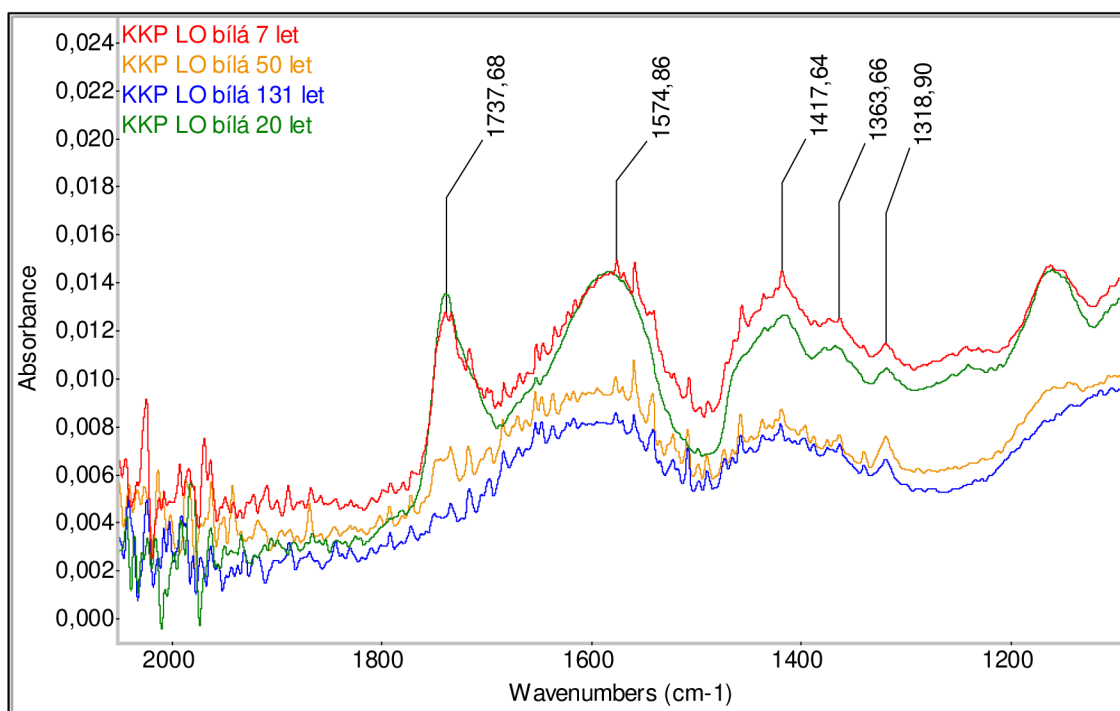
K intenzitě signálů u všech vzorků v oblastech $1570\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ a $1490\text{--}1380\text{ cm}^{-1}$ mohl přispět signál zinkové běloby. Přítomnost křídý a klihu při měření ATR-FTIR se nepotvrdila.



Obrázek 45: ATR-FTIR spektra vzorků bílé malby se zinkovou bělobou a lněným olejem, klihatřídový podklad, 7, 20, 50 a 131 let



Obrázek 46: Detail ATR-FTIR spekter vzorků bílé malby obsahující klihatřídový podklad, lněný olej a zinkovou bělobou zobrazující signály v oblasti valenčních vibrací O-H s vodíkovými můstky a C-H vazeb

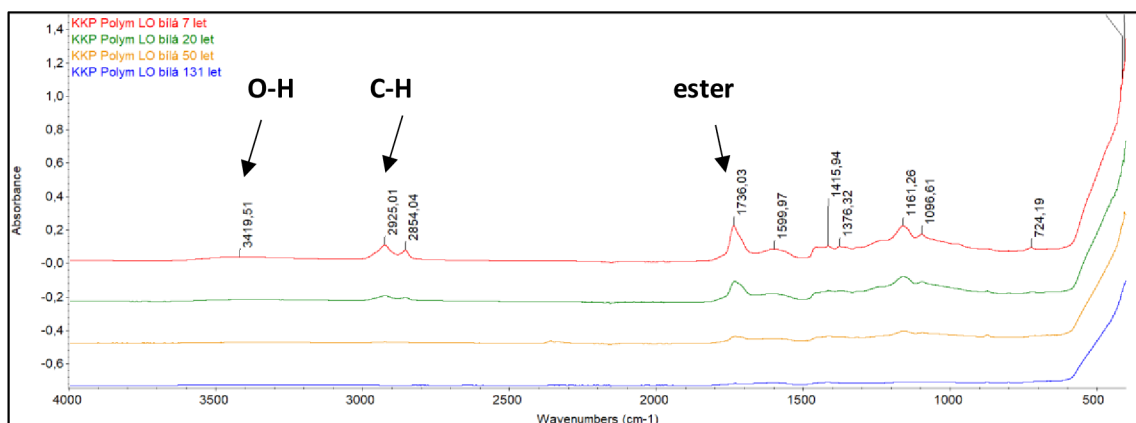


Obrázek 47: Detail ATR-FTIR spekter vzorků bílé malby obsahující kličokřídový podklad, lněný olej a zinkovou bělobu v oblasti signálu esterů (1737 cm^{-1})

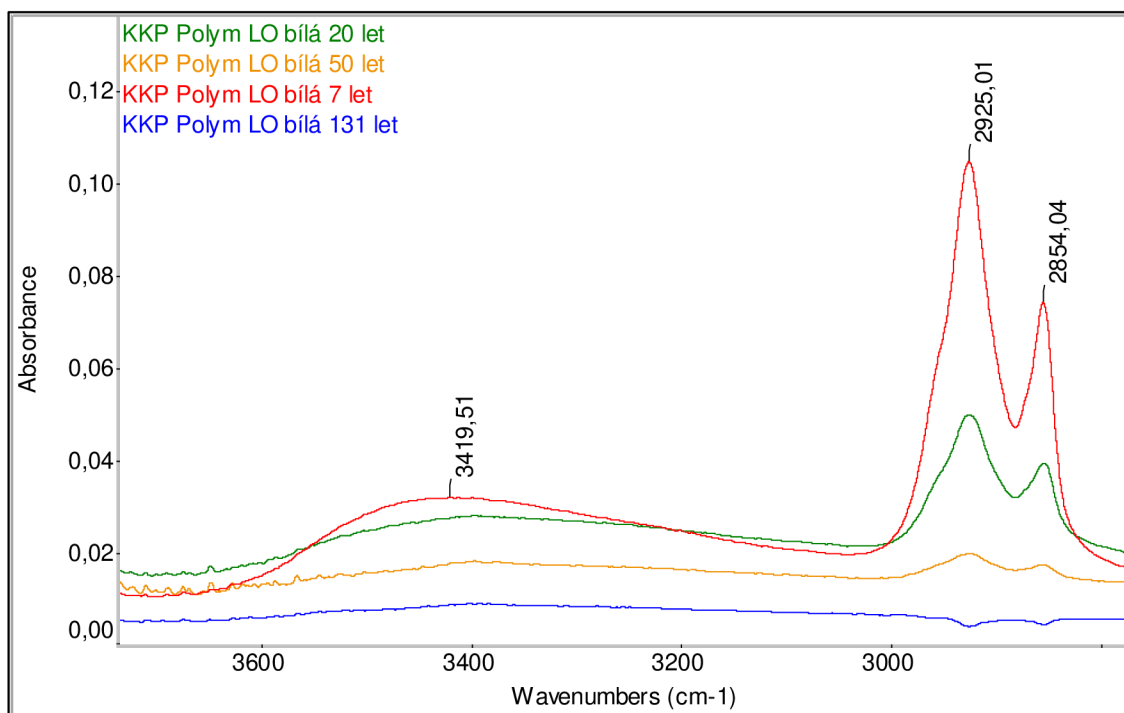
4.2.1.2 Zinková běloba s polymerovaným lněným olejem

Celková ATR-FTIR spektra stárnutých vzorků zinkové běloby obsahující polymerovaný lněný olej jsou na obr. 48. Největší intenzitu signálů má 7letý vzorek, tato intenzita se se stářím vzorků snižuje. Při vlnočtu od 3600 do 3000 cm^{-1} se u všech vzorků vyskytují signály ukazující na přítomnost vodíkových můstků. Nejvyšší signál se nachází u 7letého vzorku. Tento signál se se stářím snižuje. U nejstaršího vzorku není signál příliš patrný. Valenční vibrace C-H vazby, jejichž signál se vyskytuje při 2925 a 2854 cm^{-1} , jsou nejvyšší u 7letého vzorku. Spektrum 20letého vzorku obsahuje signál nižší. U 50letého vzorku je signál viditelný, ale u 131letého už nikoli (obr. 49). Výrazný signál vyskytující se při 1736 cm^{-1} patří esterům. Jeho intenzita se snižuje s rostoucím stářím vzorku. V oblasti okolo 1599 cm^{-1} se vyskytuje pás, jehož intenzita také klesá se stářím vzorků. Další viditelné signály se nachází při vlnočtech 1455 , 1415 a 1376 cm^{-1} . I tyto

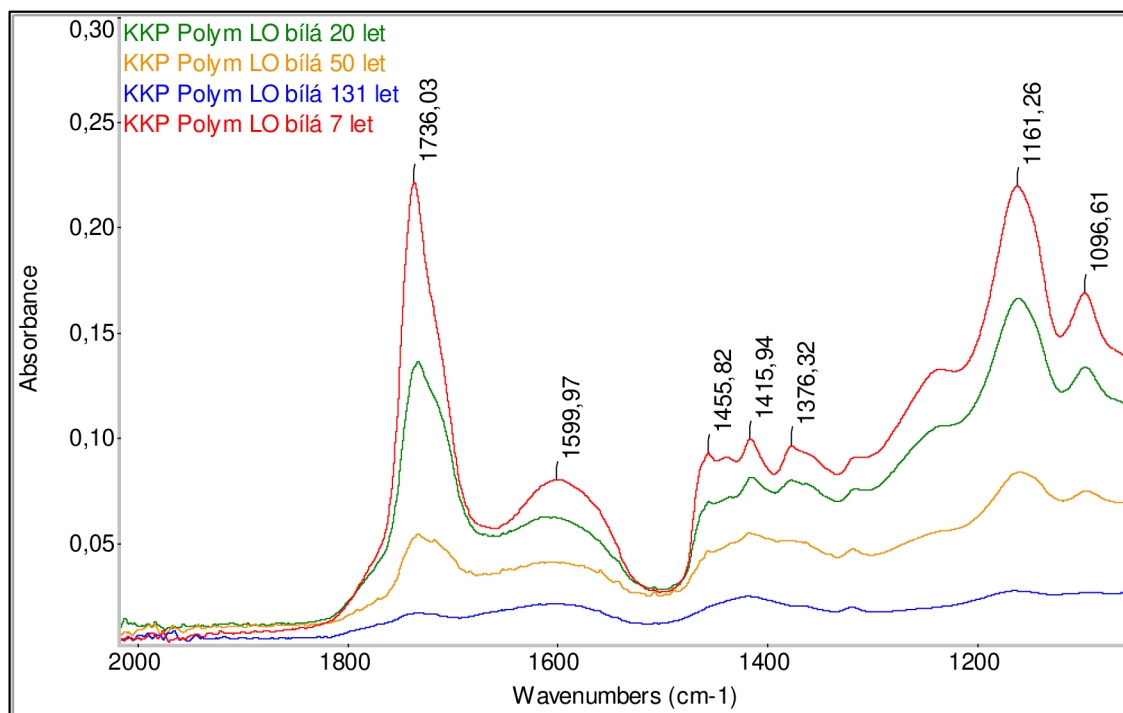
signály jsou nejintenzivnější u nejmladšího vzorku a se stářím klesají. Signál udávající přítomnost esterů při vlnočtu 1736 cm^{-1} je nejvyšší u 7letého vzorku. Se stářím se také mění poměr signálu esterů a signálu při vlnočtu 1599 cm^{-1} a také poměr signálu esteru a signálů v oblasti $1455\text{--}1378\text{ cm}^{-1}$ (obr. 50). Tento poměr by mohl sloužit ke sledování stáří vzorku.



Obrázek 48: ATR-FTIR spektra vzorků bílé malby se zinkovou bělobou a polymerovaným lněným olejem, křidlový podklad, 7, 20, 50 a 131 let



Obrázek 49: Detail ATR-FTIR spekter vzorků bílé malby obsahující klišokřídový podklad, polymerovaný lněný olej a zinkovou bělobu zobrazující signály v oblasti valenčních vibrací O-H s vodíkovými můstky a C-H vazeb

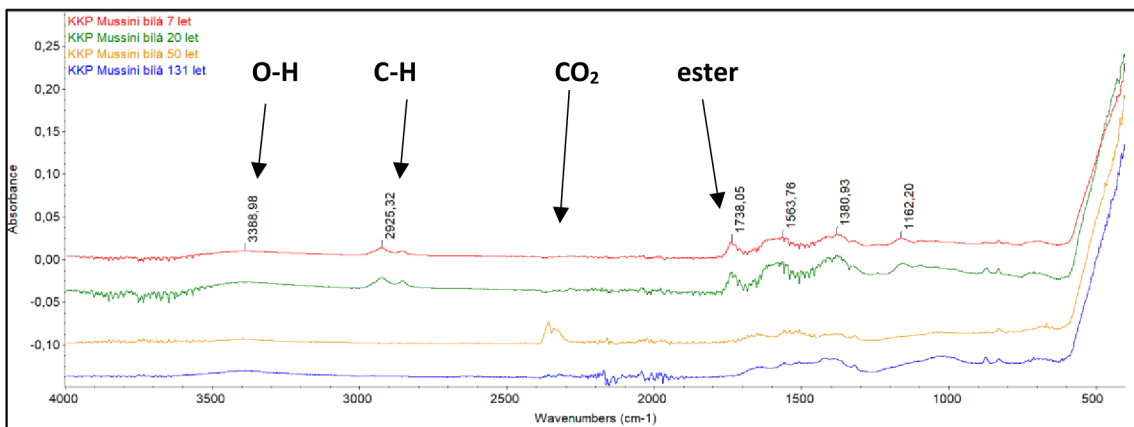


Obrázek 50: Detail ATR-FTIR spekter vzorků bílé malby obsahující klišokřídový podklad, polymerovaný lněný olej a zinkovou bělobu v oblasti signálu esterů (1736 cm^{-1})

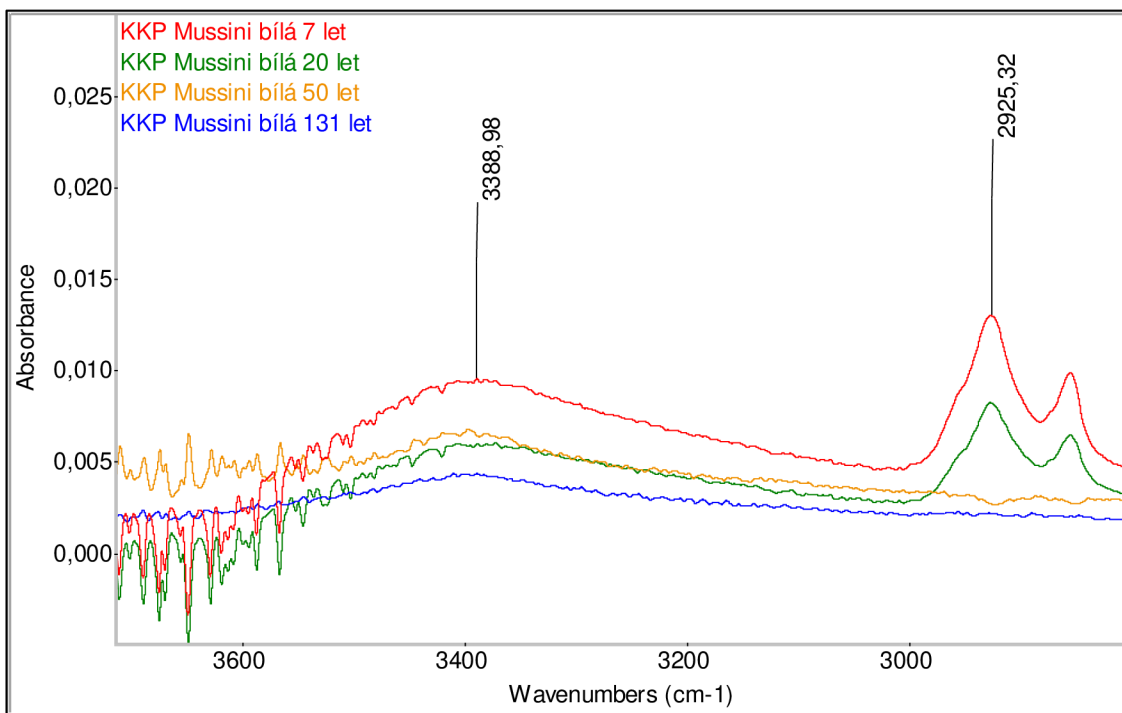
4.2.1.3 Olejová barva Mussini obsahující zinkovou bělobu

Srovnání signálů vzorků obsahující zinkovou bělobu v olejové barvě Mussini ukazuje obr. 51. Všechny vzorky obsahují signál vodíkových můstků podobně jako předcházející vzorky. 7 a 20letý vzorek obsahují podobně vysoké signály valenčních vibrací C-H vazeb, u 50 a 131letých vzorků nejsou tyto signály pozorovatelné (obr. 52). Při pozorování signálů esterů si lze všimnout, že spektra vykazují velký šum. Tyto vzorky byly vícekrát přeměřovány, ale kvalita spekter se nezvýšila. Na vině může být nerovnoměrný povrch vzorků, který nebyl optimální pro metodu ATR. Jako u většiny předchozích vzorků platí, že se snižuje signál esterové vazby se stářím vzorků. Tomu by

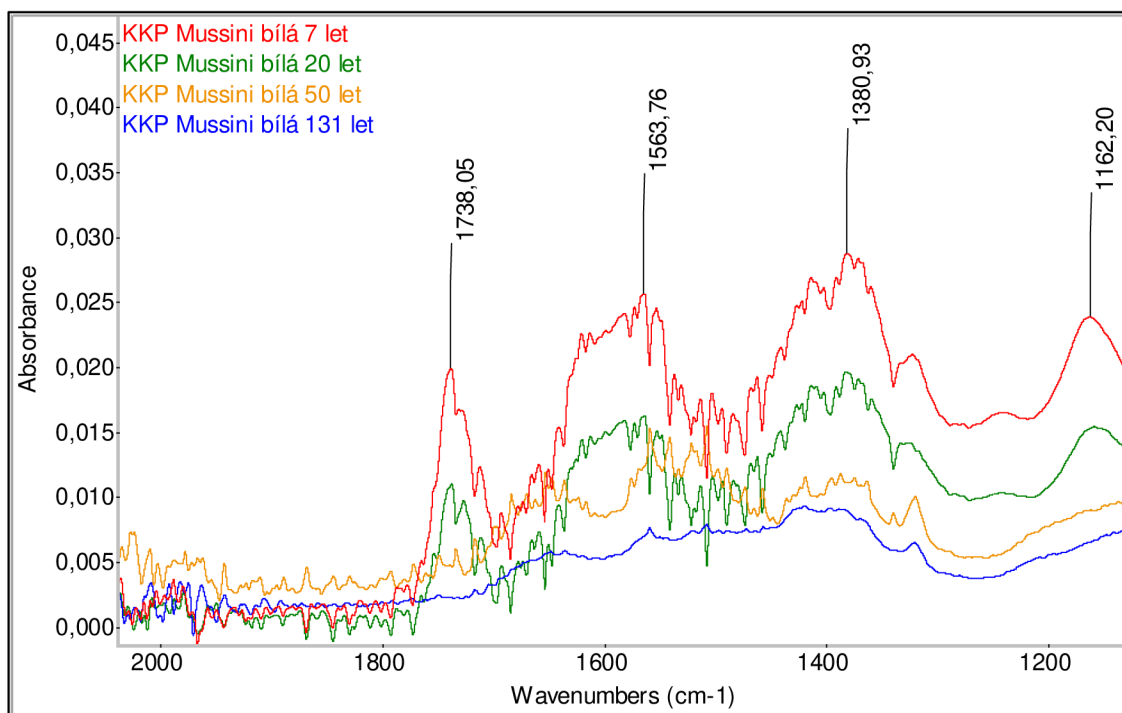
také odpovídalo to, že se změnil poměr signálu esterů s ostatními (obr 53). Pomocí těchto spekter by se daly odlišit vzorky 7 a 20 let od vzorků starých 50 a 131 let.



Obrázek 51: ATR-FTIR spektra vzorků bílé malby s olejovou barvou Mussini obsahující zinkovou bělobu, klišokřídový podklad, 7, 20, 50 a 131 let



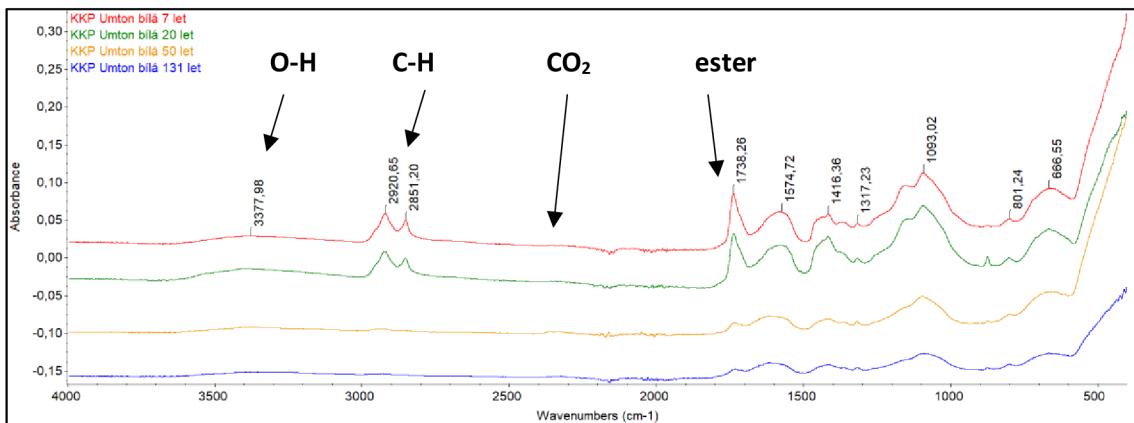
Obrázek 52: Detail ATR-FTIR spekter vzorků bílé malby obsahující klišokřídový podklad, olejovou barvou Mussini obsahující zinkovou bělobu zobrazující signály v oblasti valenčních vibrací O-H s vodíkovými můstky a C-H vazeb



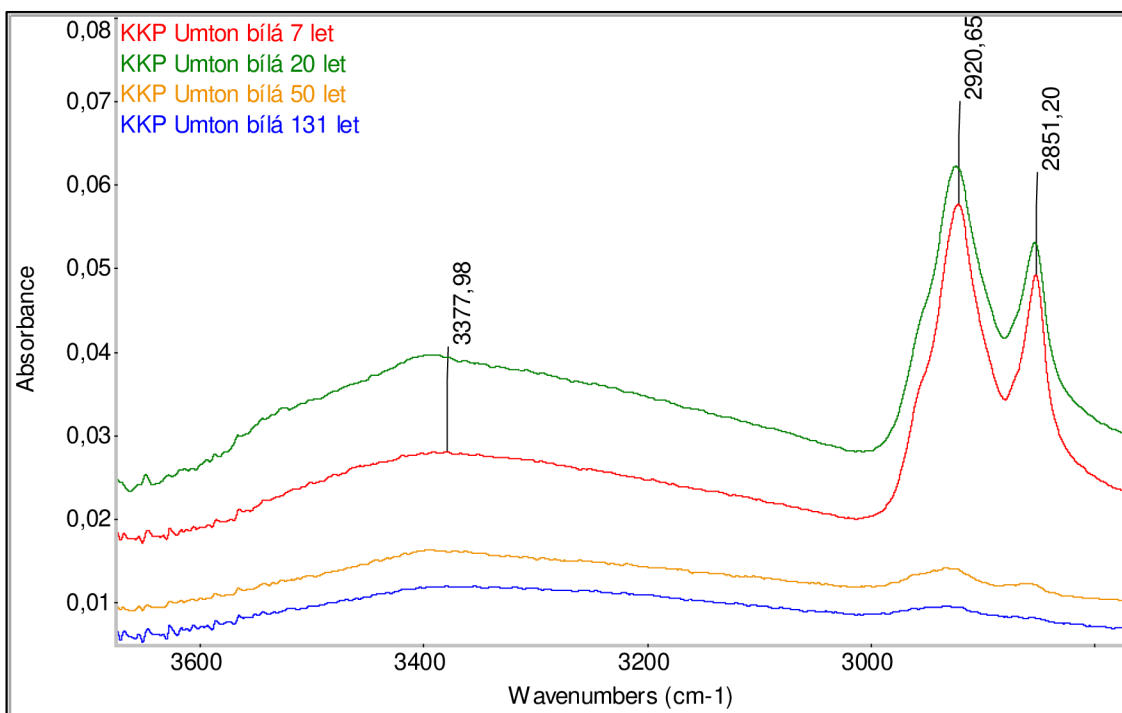
Obrázek 53: Detail ATR-FTIR spekter vzorků bílé malby obsahující křehokřídový podklad, olejovou barvu Mussini obsahující zinkovou bělobu v oblasti signálu esterů (1738 cm^{-1})

4.2.1.4 Olejová barva Umton obsahující zinkovou bělobu

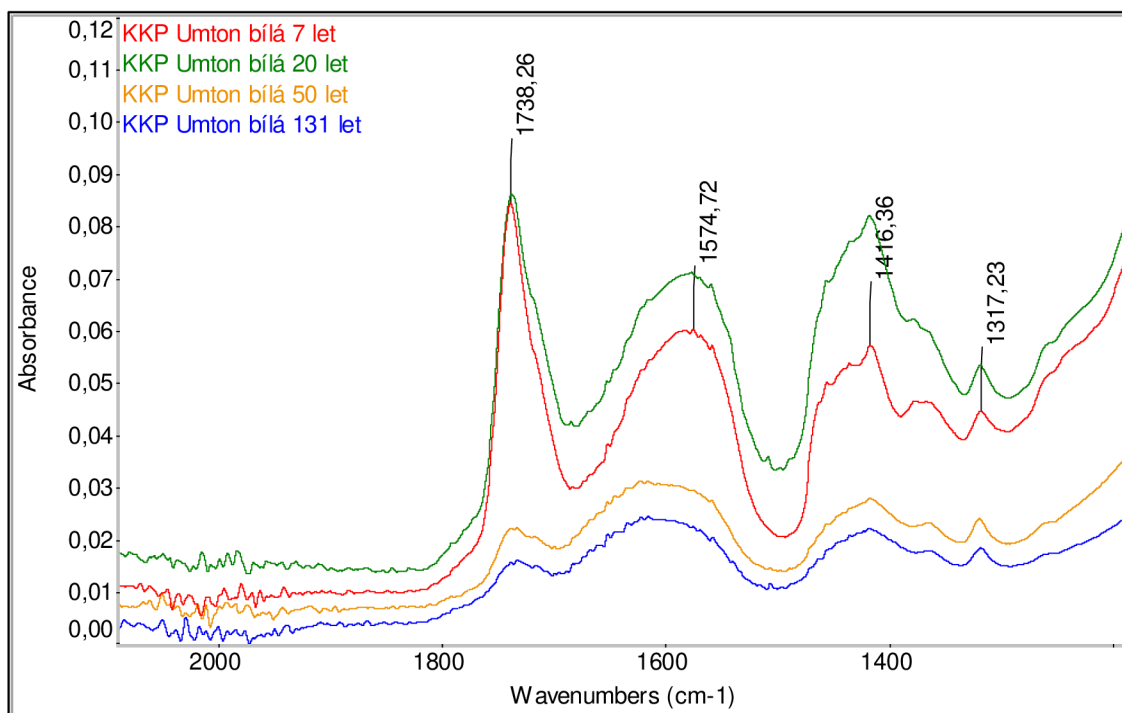
Pokles signálů ATR-FTIR spekter vzorků olejové barvy Umton se zinkovou bělobou starých 7, 20, 50 a 131 let ukazuje obr. 51. Všechny vzorky obsahují signál s maximem při 3377 cm^{-1} . Tento signál je charakteristický pro valenční vibrace O-H vazby, která je vázaná vodíkovým můstkem. Nejvyšší signál má 20letý vzorek, poté vzorek 7letý. 50 a 131letý vzorek mají tyto signály nižší. Signály charakterizující valenční vibrace C-H vazby při vlnočtu 2920 a 2851 cm^{-1} jsou nejvyšší u 7letého vzorku, následované vzorkem 20letým. 50letý a 131letý vzorek mají signály mnohem menší (obr. 55). Valenční vibrace esterů nacházející se při vlnočtu 1738 cm^{-1} jsou v nejvyšší intenzitě pozorovatelné u 7letého a 20letého vzorku. Starší vzorky mají tento signál mnohem menší (obr. 56). U dalších signálů při nižších vlnočtech je nejvyšší intenzita u 20letého vzorku, následovaného vzorkem 7letým. Při 1416 cm^{-1} má 20letý vzorek podstatně vyšší intenzitu než vzorek 7letý. Vzorky staré 50 a 131 let mají tyto signály nižší. U těchto vzorků od sebe nelze rozlišit stáří 7 a 20 let a 50 a 131 let, ale lze rozlišit 7 a 20letý vzorek od 50 nebo 131letého.



Obrázek 54: ATR-FTIR spektra vzorků bílé malby s olejovou barvou Umton obsahující zinkovou bělobu, klišokřídový podklad, 7, 20, 50 a 131 let



Obrázek 55: Detail ATR-FTIR spekter vzorků bílé malby obsahující klišokřídový podklad, olejovou barvou Mussini obsahující zinkovou bělobu zobrazující signály v oblasti valenčních vibrací O-H s vodíkovými můstky a C-H vazeb



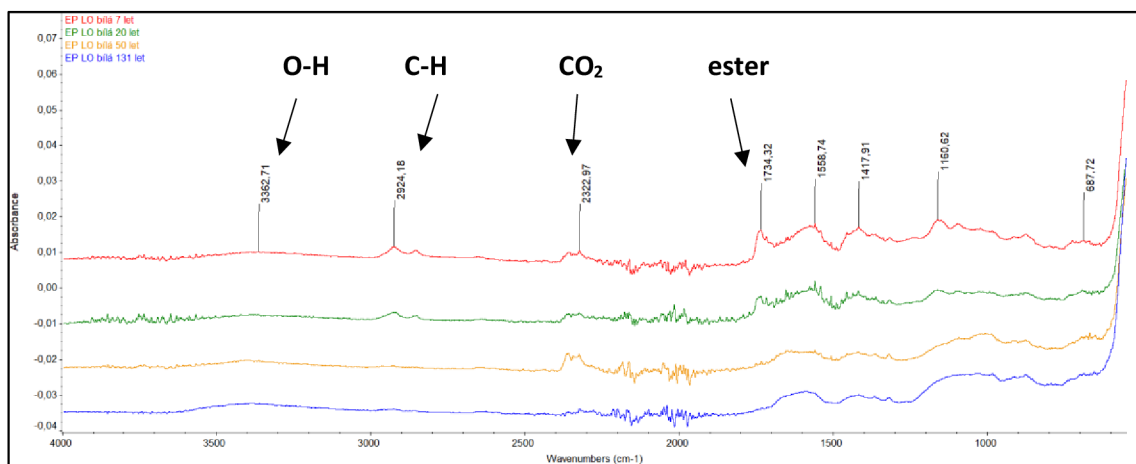
Obrázek 56: Detail ATR-FTIR spekter vzorků bílé malby obsahující křehokřídový podklad, olejovou barvu Umton obsahující zinkovou bělobu v oblasti signálu esterů (1738 cm^{-1})

4.2.2 Zinková běloba na emulzním podkladu

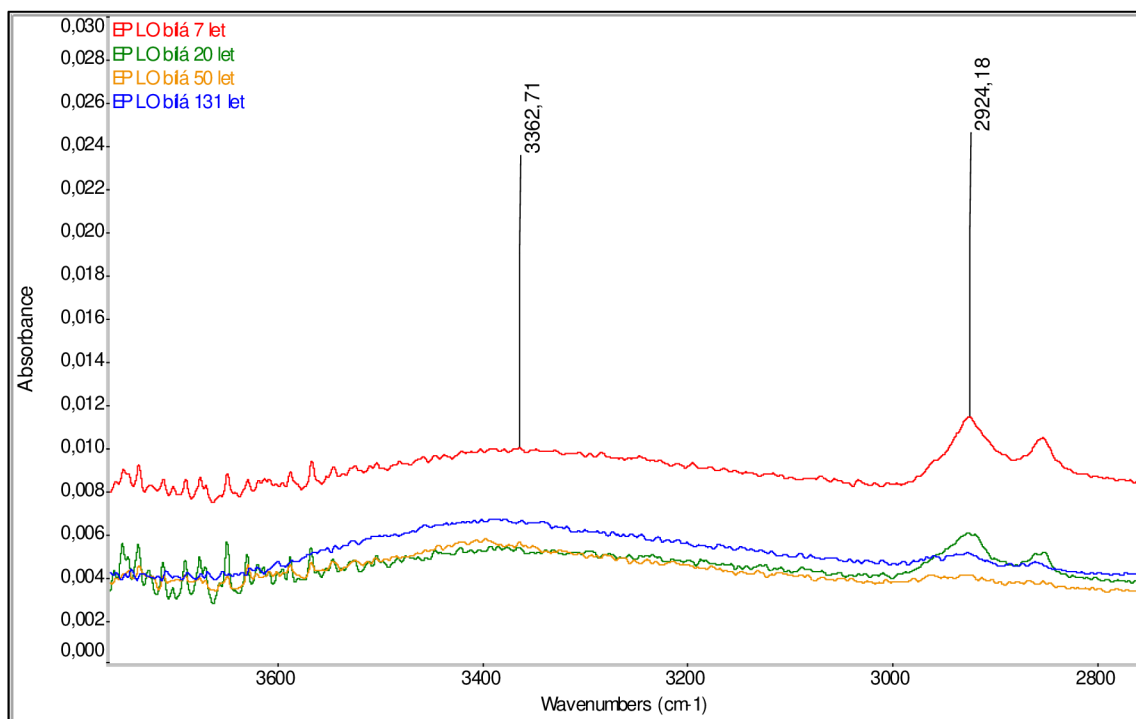
4.2.2.1 Zinková běloba se lněným olejem

Výsledky ATR-FTIR analýzy zinkové běloby se lněným olejem na emulzním podkladu ukazují změny signálů se zvyšujícím se stářím vzorků (obr. 57). Všechny měřené vzorky vykazují signál v oblasti vlnočtu $3600\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ s maximem při 3362 cm^{-1} . Tento signál patří valenční vibraci O-H vazeb vázaných vodíkovým můstkem. Nejsilnější signál má 7letý vzorek, následuje vzorek 131letý. 20 a 50letý vzorek mají tento signál nejnižší a téměř stejný. Jak již bylo zmíněné, uvedené signály nejsou použitelné pro posouzení stáří vzorků. Signál patřící valenčním vibracím C-H vazeb se nachází v oblasti $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$. Signál s nejvyšší intenzitou patří 7letému vzorku, nižší intenzitu signálu má vzorek 20letý. Vzorky staré 50 a 131 let mají tento signál ještě nižší s podobnou intenzitou (obr. 58). Signál charakterizující valenční vibraci C=O v esterové skupině má nejvyšší intenzitu u 7letého vzorku, se stářím klesá. Menší signál je viditelný u 20letého vzorku, ale u 50 a 131letého vzorku není tento signál pozorovatelný. Signály vibrací při vlnočtu

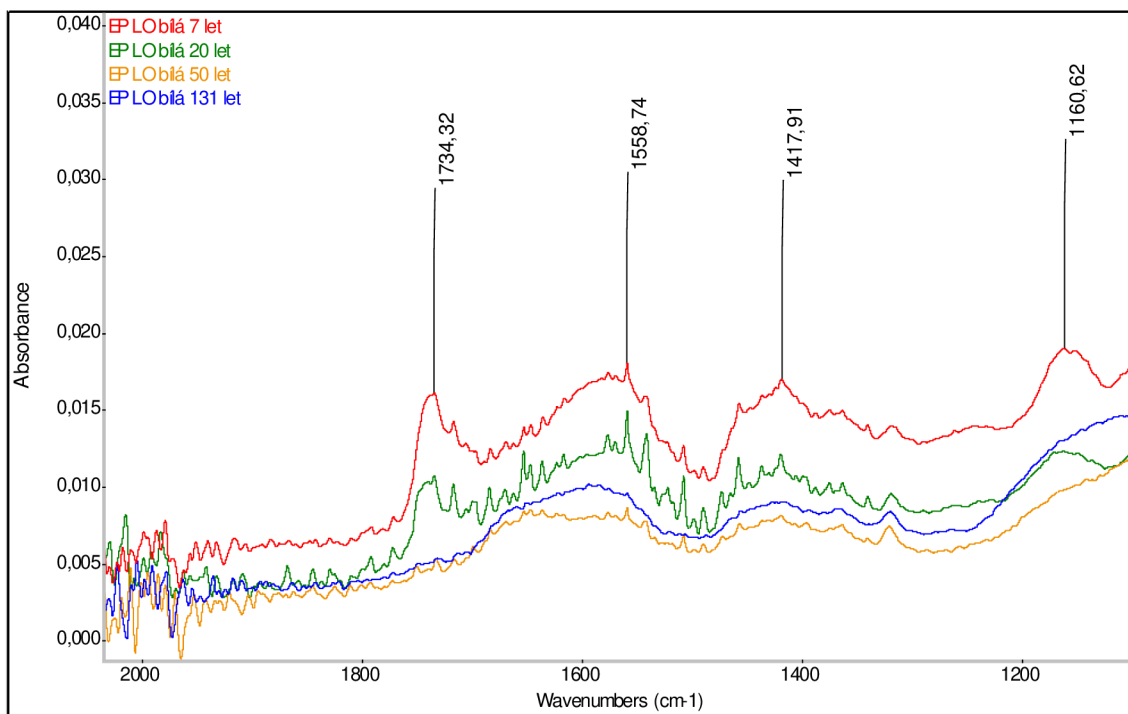
1558, 1417 a 1160 cm^{-1} jsou nejvyšší u nejmladšího vzorku. 20letý vzorek má tyto signály nižší, navíc rušené šumem. Vzorky staré 50 a 131 let mají tyto signály nižší, intenzita u 131letého vzorku je nepatrně vyšší než u 50letého vzorku. (obr. 59).



Obrázek 57: ATR-FTIR spektra vzorků bílé malby se zinkovou bělobou a lněným olejem, emulzní podklad, 7, 20, 50 a 131 let



Obrázek 58: Detail ATR-FTIR spekter vzorků bílé malby obsahující emulzní podklad, lněný olej a zinkovou bělobou zobrazující signály v oblasti valenčních vibrací O-H s vodíkovými můstky a C-H vazeb



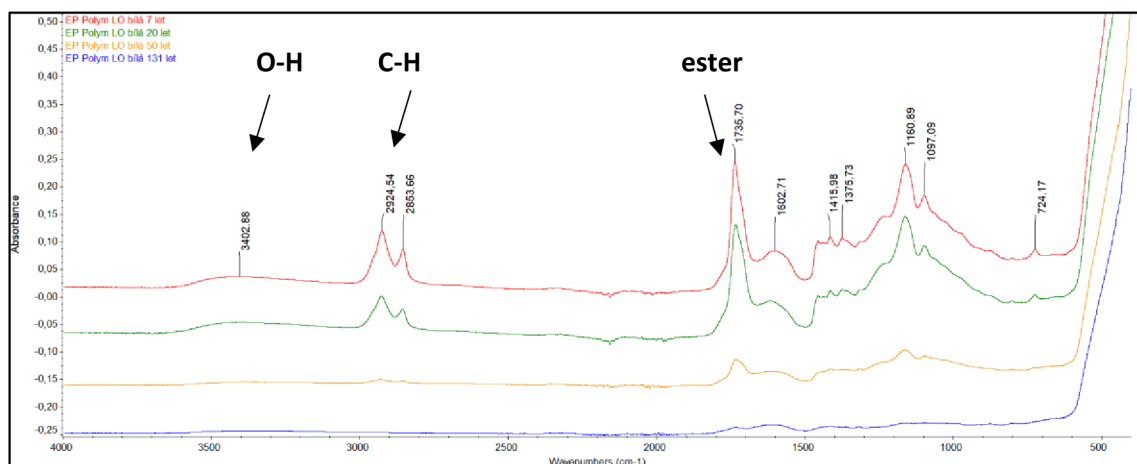
Obrázek 59: Detail ATR-FTIR spekter vzorků bílé malby obsahující emulzní podklad, lněný olej a zinkovou bělobu v oblasti signálu esterů (1734 cm^{-1})

Na základě výsledků analýzy se dá odlišit nejmladší vzorek starý 7 let, který má největší intenzitu všech signálů. Srovnáním signálů C-H vazeb se dá odlišit 7letý vzorek od 20letého, ale také 7letý i 20letý od 50 a 131letého. Další marker stárnutí malby je intenzita signálu esterové vazby. Pomocí tohoto signálu lze oddělit vzorky staré 7 a 20 let od vzorků starých 50 a 131. Odlišení 7letého a 20letého vzorku není kvůli podobným intenzitám signálu pravděpodobné. 50letý vzorek vykazuje poměrně velký šum. To může být zapříčiněno nerovnoměrným povrchem vzorku, který nedokázal plně přilnout celou plochu na ATR krystal.

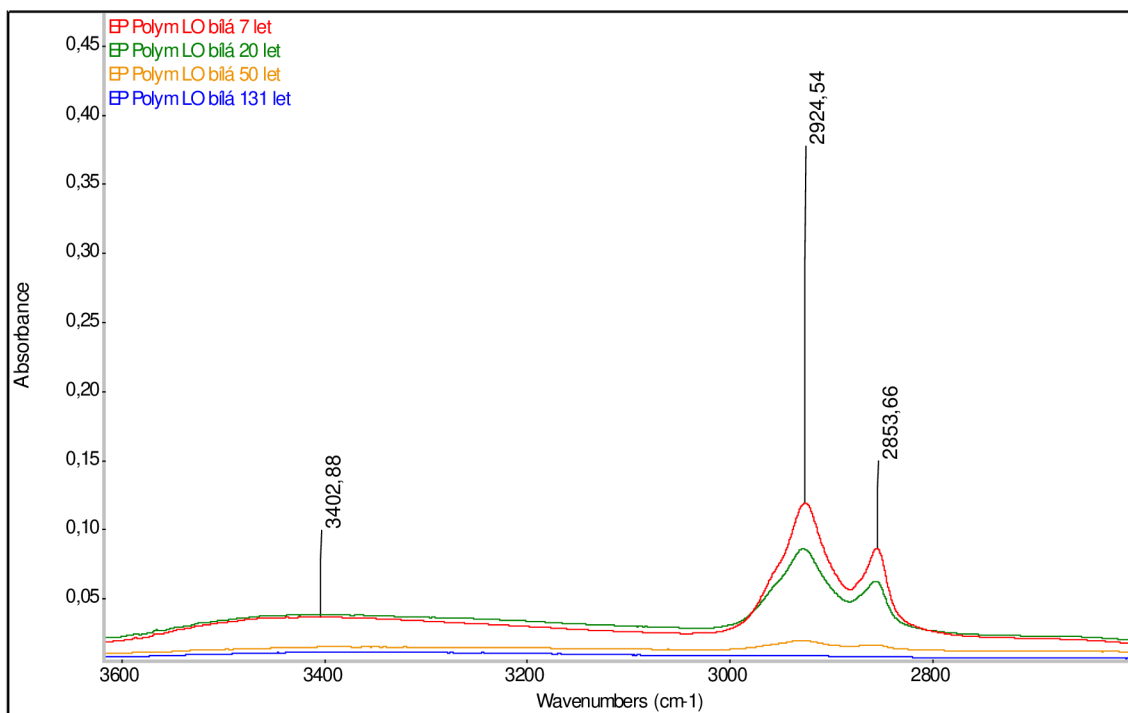
4.2.2.2 Zinková běloba s polymerovaným olejem

Měnicí se intenzitu signálů v ATR-FTIR spektrech vzorků obsahujících zinkovou bělobu a polymerovaný lněný olej na emulzním podkladu porovnává obr. 60. Signál s maximem 3402 cm^{-1} patří valenčním vibracím O-H vazby zapojené do vodíkového můstku. Nejvyšší signály se nachází u 7 a 20letého vzorku. Naopak u 50 a 131letého

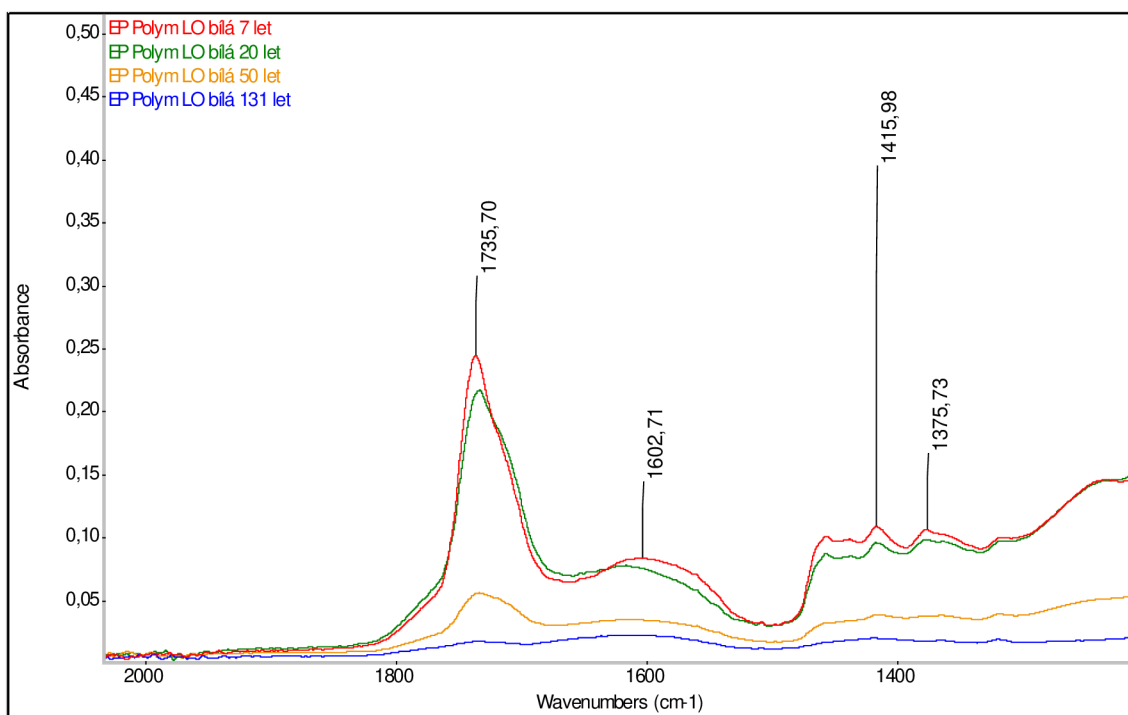
vzorku není tento signál téměř pozorovatelný. Signály při 2924 a 2853 cm^{-1} patřící C-H vazbám mají nejvyšší intenzitu u 7letého vzorku, za kterým následuje vzorek 20letý. Signály jsou pozorovatelné ještě u 50letého vzorku, ale už ne u 131letého vzorku (obr. 61). Signály dokazující přítomnost esterů jsou nejvyšší u 7letého vzorku, po kterém následuje vzorek 20letý, jejich signály mají podobnou intenzitu a poměr vůči signálu při 1603 cm^{-1} . U 50letého vzorku je signál nižší, u 131letého vzorku je téměř nepatrný. Vzorek starý 7 let má i další signály při vlnočtu 1603, 1415 a 1375 cm^{-1} s podobnou intenzitou jako vzorek 20letý. Vzorek starý 50 let má tyto signály mnohem méně intenzivní, u 131letého vzorku jsou tyto signály ještě nižší (obr 62). Kvůli podobným signálům, které mají vzorky staré 7 a 20 let, a také 50 a 131 let by u nedatovaného vzorku nemohlo dojít k určení stáří, bylo by možné ale odlišit vzorky staré 7 nebo 20 let od vzorků starých 50 a 131 let.



Obrázek 60: ATR-FTIR spektra vzorků bílé malby se zinkovou bělobou a polymerovaným lněným olejem, emulzní podklad, 7, 20, 50 a 131 let



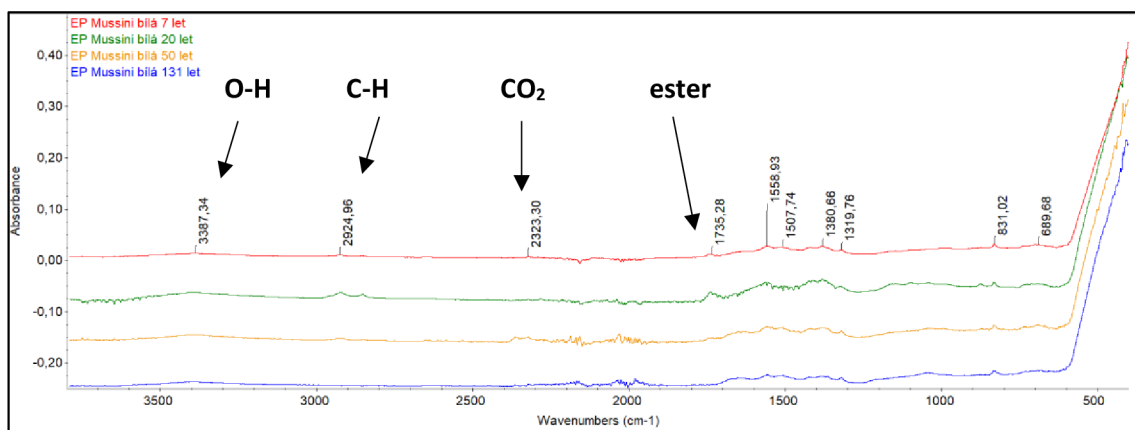
Obrázek 61: Detail ATR-FTIR spekter vzorků bílé malby obsahující emulzní podklad, polymerovaný lněný olej a zinkovou bělobu zobrazující signály v oblasti valenčních vibrací O-H s vodíkovými můstky a C-H vazeb



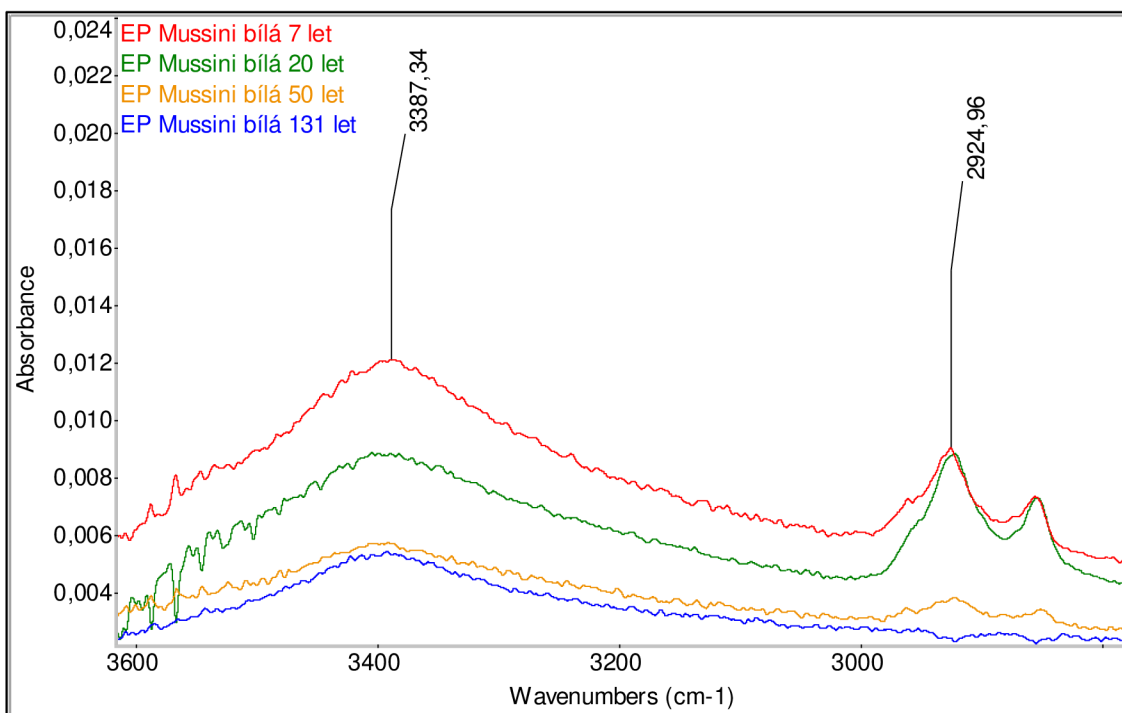
Obrázek 62: Detail ATR-FTIR spekter vzorků bílé malby obsahující emulzní podklad, polymerovaný lněný olej a zinkovou bělobu v oblasti signálu esterů (1735 cm^{-1})

4.2.2.3 Zinková běloba v olejové barvě Mussini

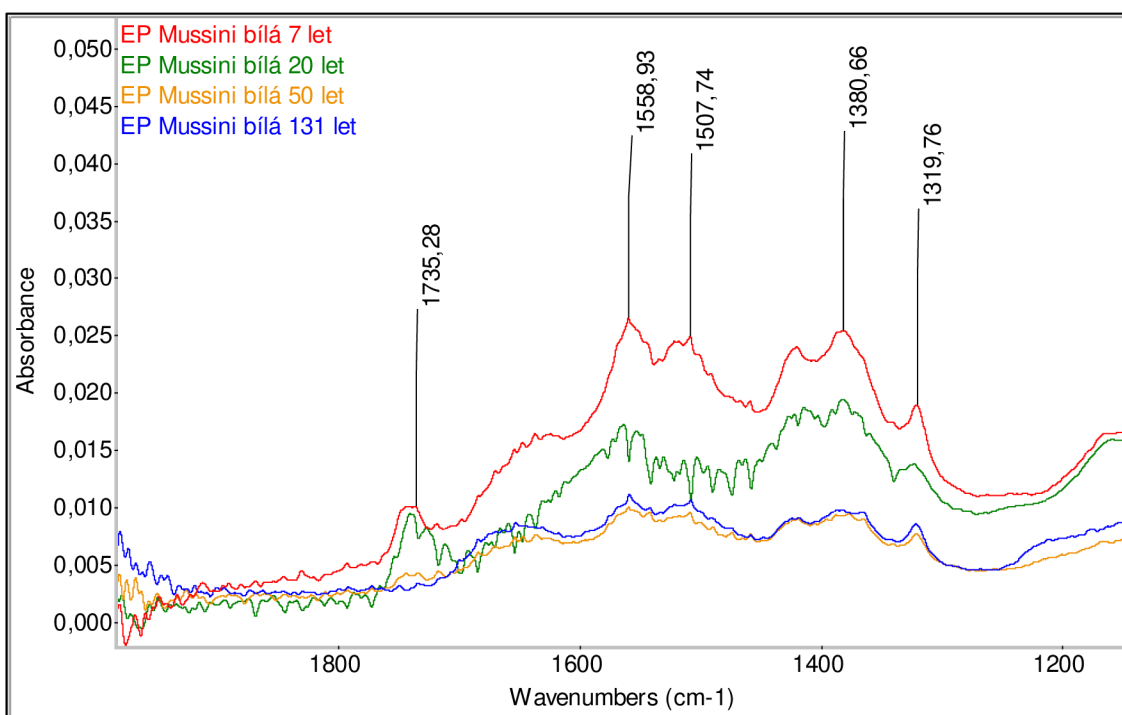
Srovnání ATR-FTIR spekter vzorků olejové barvy Mussini obsahující zinkovou bělobu poskytuje obr. 63. Všechny vzorky mají vysoké signály vodíkových můstků, které jsou u 7, 50 a 131letého vzorku vyšší než jejich signály valenčních vibrací C-H vazeb. 20letý vzorek má vyšší intenzitu signálu C-H vazeb, která je vyšší než u 7letého vzorku. Tyto signály jsou u 50letého vzorku nízké a u 131letého vzorku nepozorovatelné (obr. 64). Pomocí těchto signálů se mohou odlišit vzorky staré 7 a 20 let od vzorků starých 50 a 131 let. Signály valenční vibrace C=O vazby v esterech, které se nachází při 1735 cm^{-1} , jsou podobné pro 7 a 20letý vzorek. U vzorku starého 50 let je ještě signál esterů pozorovatelný, ale u 131letého vzorku už ne. Intenzita ostatních signálů ($1558, 1507, 1380, 1319\text{ cm}^{-1}$) je nejvyšší u nejmladšího vzorku a klesá se stářím. Signály vzorků starých 50 a 131 let mají podobnou intenzitu. (obr. 65). Pomocí intenzity esterového signálu lze odlišit vzorky staré 7 a 20 let od vzorků starých 50 a 131 let. 50letý a 131letý vzorek se od sebe dají odlišit pomocí signálů C-H vazeb v kombinaci s viditelností signálu esterů.



Obrázek 63: ATR-FTIR spektra vzorků bílé malby na emulzním podkladu, s olejovou barvou Mussini obsahující zinkovou bělobou, emulzní podklad, 7, 20, 50 a 131 let



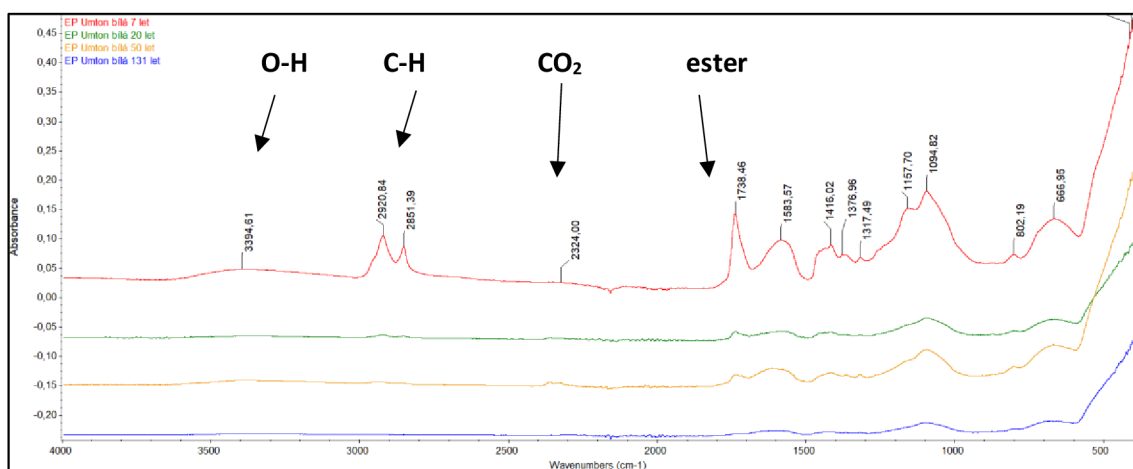
Obrázek 64: Detail ATR-FTIR spekter vzorků bílé malby obsahující emulzní podklad, olejovou barvu Mussini obsahující zinkovou bělobu zobrazující signály v oblasti valenčních vibrací O-H s vodíkovými můstky a C-H vazeb



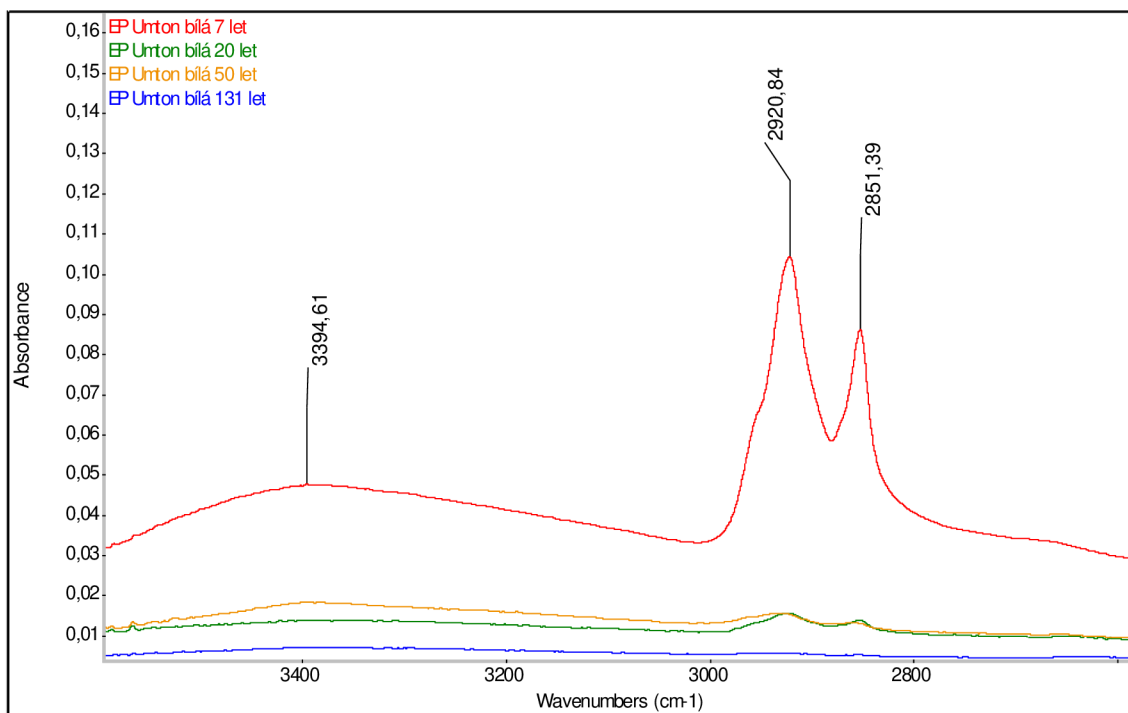
Obrázek 65: Detail ATR-FTIR spekter vzorků bílé malby obsahující emulzní podklad, olejovou barvu Mussini obsahující zinkovou bělobu v oblasti signálu esterů (1735 cm^{-1})

4.2.2.4 Zinková běloba v olejové barvě Umton

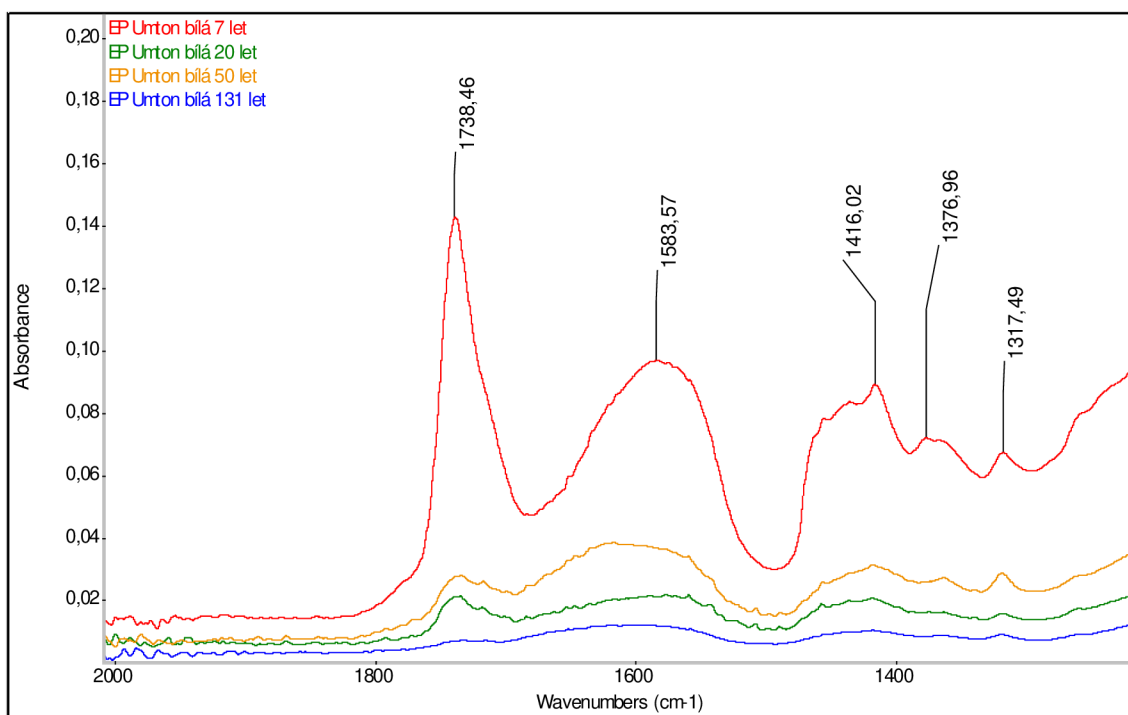
S vyšším stářím vzorky zinkové běloby obsažené v olejové barvě Umton vykazují zmenšování signálů. Jejich srovnání poskytuje obr. 66. U všech vzorků se vyskytují signály vodíkových můstků. Při srovnání valenčních vibrací C-H při vlnočtu 2920 a 2851 cm^{-1} jsou nejvyšší signály zaznamenány u vzorku 7letého. Tyto signály jsou viditelné u 20 a 50letého vzorku, u 131letého už nejsou pozorovatelné (obr. 67). Detail části spektra obsahující estery při vlnočtu 1738 cm^{-1} (obr. 68) ukazuje pokles jejich signálu. Na této části spektra lze odlišit 7letý vzorek od vzorků starých 20 a 50 let, které mají esterové signály nižší. Vzorek starý 131 let má intenzitu signálu nejnižší. Poměr esterů k pásu při vlnočtu 1583 cm^{-1} je největší u nejmladšího vzorku, ale přímo neklesá se stářím vzorků. Nejmenší poměr je u 20letého vzorku. Podle celkového zhodnocení měřených spekter se dají odlišit vzorky staré 7 let, od vzorků starých 20 a 50 let, stejně jako do vzorku starého 131 let. Odlišit mezi sebou vzorek starý 20 a 50 let není možné.



Obrázek 66: ATR-FTIR spektra vzorků bílé malby s olejovou barvou Umton obsahující zinkovou bělobou, emulzní podklad, 7, 20, 50 a 131 let



Obrázek 67: Detail ATR-FTIR spekter vzorků bílé malby obsahující emulzní podklad, olejovou barvu Umton obsahující zinkovou bělobu zobrazující signály v oblasti valenčních vibrací O-H s vodíkovými můstky a C-H vazeb



Obrázek 68: Detail ATR-FTIR spekter vzorků bílé malby obsahující emulzní podklad, olejovou barvu Umton obsahující zinkovou bělobu v oblasti signálu esterů (1738 cm^{-1})

Shrnutí výsledků analýzy bílé malby

I u vzorků bílé malby na obou podkladech platí, že se zvyšujícím se stářím vzorků klesá intenzita esterového signálu. Pokles ale není plně úměrný stáří vzorků. Většinou se jednalo o odlišení vzorků 7 a 20 let od vzorků 50-131 let, ale vyskytovaly se výjimky. U klišokřídového podkladu a lněného oleje lze rozlišit mezi 50 a 131letým vzorkem. U polymerovaného lněného oleje lze odlišit mezi vzorkem starým 7 let, nelze odlišit vzorky staré 20-50 let, ale lze odlišit vzorek starý 131 let. Pomocí spekter olejové barvy Mussini lze odlišit vzorek starý 7 let od vzorků starých 20-131 let, které nelze od sebe odlišit. U vzorků obsahující emulzní podklad se vymyká olejová barva Umton, u které lze rozlišit vzorek starý 7 let od vzorku starých 20-50 let, které jsou nerozlišitelné. Také lze odlišit vzorek starý 131 let. Na spektrech vzorků nebyl pozorován významný vliv podkladu. Odlišitelnost vzorků bílé malby podle stáří shrnuje tab. 4 na str. 90.

4.3 Hnědá malba

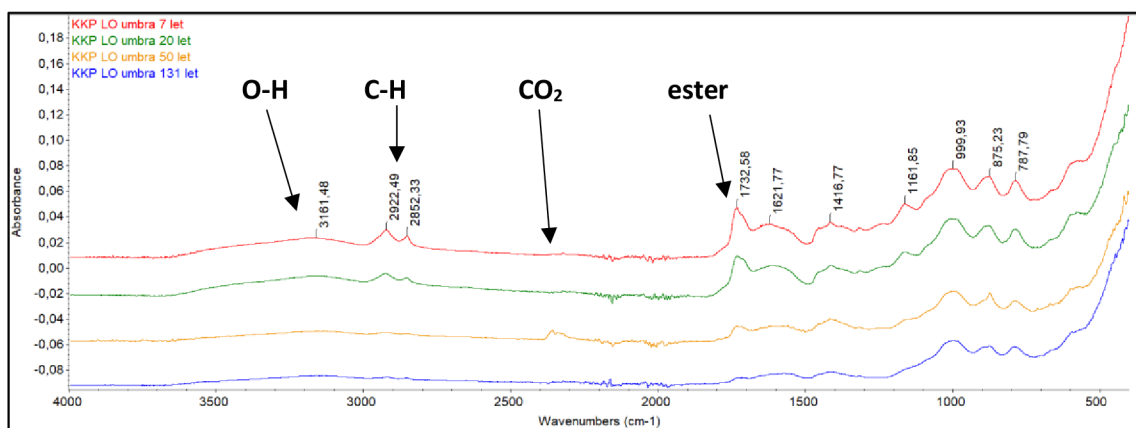
Přírodní umbra jakožto směs zemitých pigmentů nemá vždy stejné složení. Může se lišit poměrem svých složek. Konkrétní složení je dáno každým výrobcem a místem těžby těchto zemin. [62] [63] Dle literárních údajů samotná přírodní umbra měřená pomocí FTIR vykazuje signály v oblasti $3600-3000\text{ cm}^{-1}$, 1643 cm^{-1} . Signály deformačních vibrací se nachází při 1027 , 912 , 881 a 798 cm^{-1} . [64] Při provedeném měření pomocí ATR-FTIR se tyto hodnoty mírně liší pravděpodobně kvůli přítomnosti ostatních složek.

4.3.1 Hnědá malba na klišokřídovém podkladu

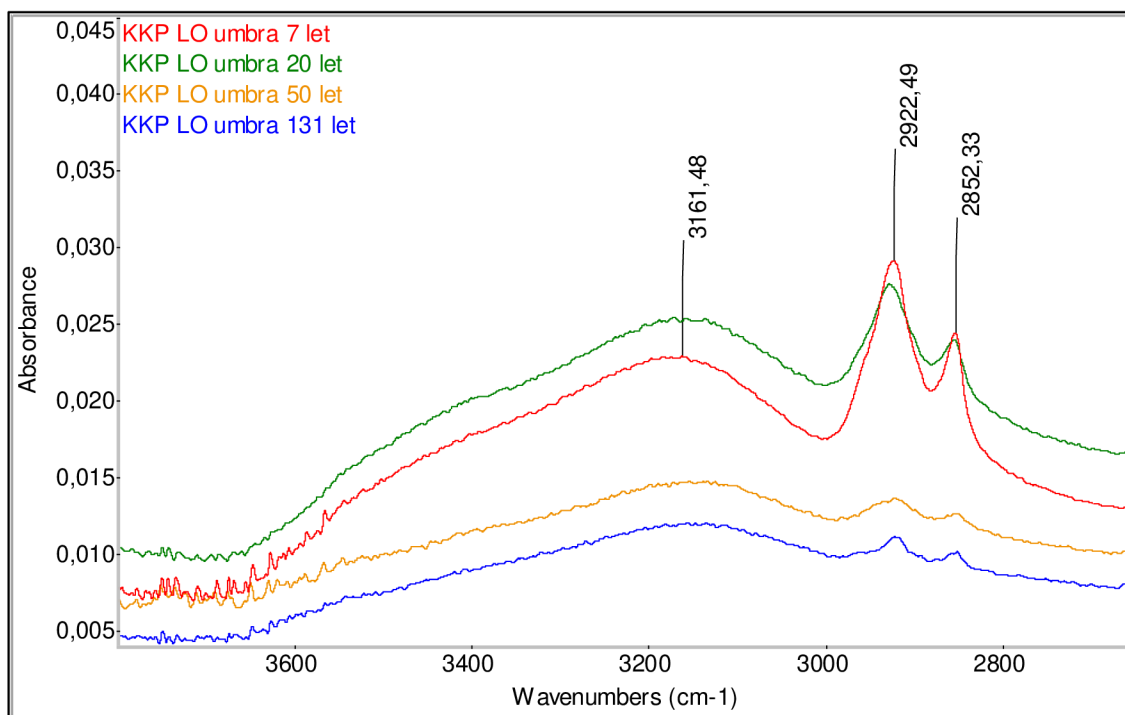
4.3.1.1 Přírodní umbra se lněným olejem

Pro hnědou malbu na klišokřídovém podkladě obsahující přírodní umbru a lněný olej byla změřena spektra vzorků starých 7, 20, 50 a 131 let. Na těchto spektrech jsou viditelné rozdíly v intenzitě signálů (obr. 69). Všechna spektra obsahují vibrace typické pro OH skupinu interagující vodíkovými můstky při vlnočtu $3600-3000\text{ cm}^{-1}$. Maximum tohoto signálu se nachází při 3161 cm^{-1} . Nejvyšší signál má 20letý vzorek a o něco nižší vzorek sedmiletý. Starší vzorky mají signál slabší. Nejvyšší signál ukazující valenční

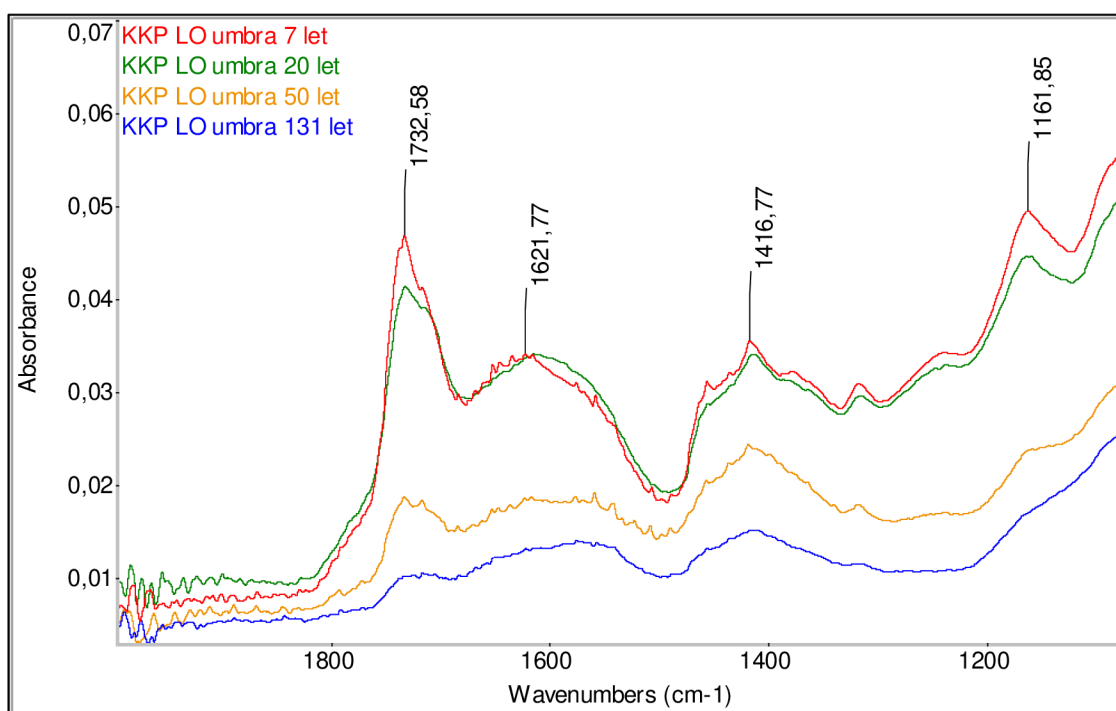
vibrace C-H vazeb, které se nachází při 2922 a 2852 cm^{-1} , se vyskytuje u 7letého vzorku. Téměř identické signály má 20letý vzorek. U 50letého a 131letého vzorku jsou tyto signály nižší (obr 70). 7letý vzorek má také nejvyšší intenzitu signálu značící přítomnost esterů při vlnočtu 1733 cm^{-1} . Tato intenzita se stářím vzorku klesá. U 20letého vzorku je intenzita stále vysoká, ale u 50letého je nižší a u 131letého vzorku je nejnižší. Se zvyšujícím stářím se také snižuje intenzita pásu v oblasti okolo 1621 cm^{-1} . 7letý a 20letý vzorek mají tento signál téměř stejný, ale u 50letého vzorku jsou signály nižší a u 131letého jsou nejnižší. To stejné platí pro signály okolo 1416 cm^{-1} . Stárnutím se mění poměry signálů ester/signál v oblasti kolem 1621 cm^{-1} , ester/signál při 1416 cm^{-1} a také poměr signálů oblasti okolo $1621/1416\text{ cm}^{-1}$ (detail spekter zobrazuje obr. 71).



Obrázek 69: ATR-FTIR spektra vzorků hnědé malby tvořené přírodní umbrou a lněným olejem, klihatřidový podklad, 7, 20, 50 a 131 let



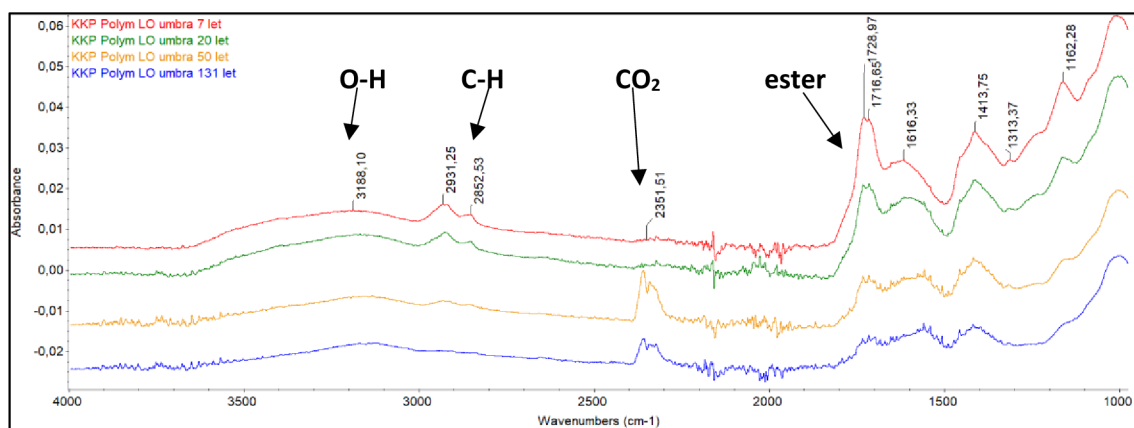
Obrázek 70: Detail ATR-FTIR spekter vzorků hnědé malby obsahující klihokřídový podklad, lněný olej a přírodní umbru zobrazující signály v oblasti valenčních vibrací O-H s vodíkovými můstky a C-H vazeb



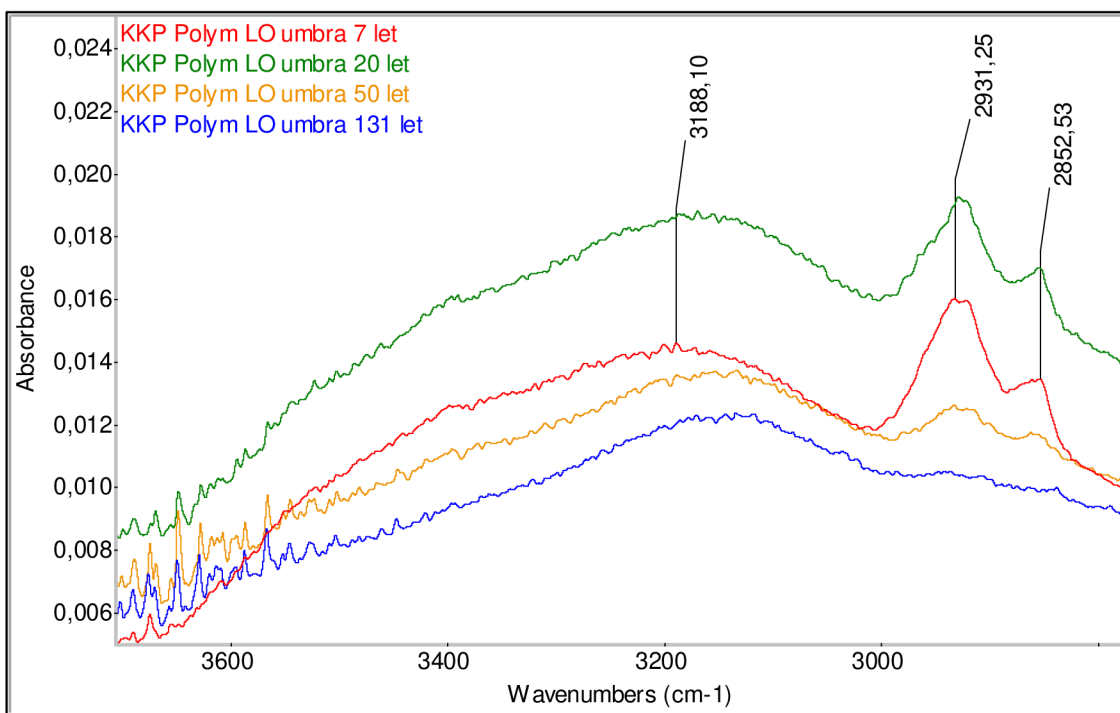
Obrázek 71: Detail ATR-FTIR spekter vzorků hnědé malby obsahující klihokřídový podklad, lněný olej a přírodní umbru v oblasti signálu esterů (1732 cm^{-1})

4.3.1.2 Přírodní umbra s polymerovaným lněným olejem

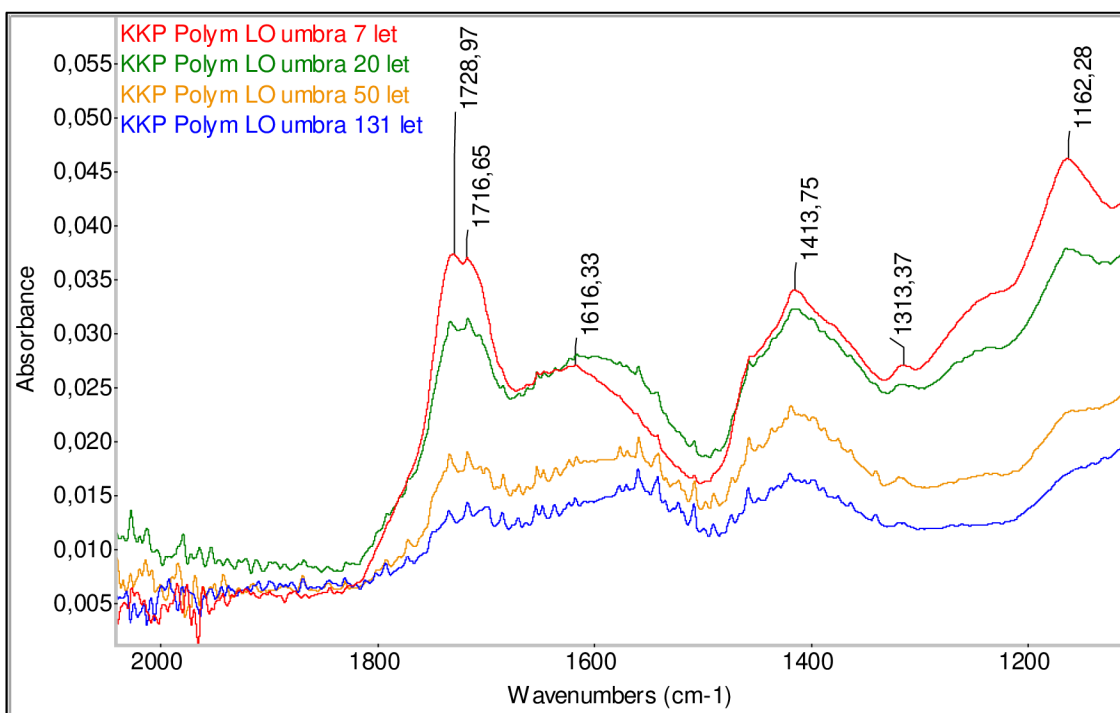
Porovnání spekter vzorků různého stáří obsahující přírodní umbrou a polymerovaný lněný olej ukazuje změny v intenzitě signálů značících odlišnost povrchu malby. Spektra 50letého a 131letého vzorku obsahují v oblasti okolo 2351 cm^{-1} signál pro oxid uhličitý. Celková spektra vzorků starých 7, 20, 50 a 131let zobrazuje obr. 72. Ve všech spektrech se nachází signál v oblasti $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$. Tento signál ukazuje na přítomnost vodíkových můstků. Nejsilnější signál má 7letý a 20letý vzorek, u 50letého a 131letého vzorku je tento signál nižší. Přítomnost C-H vazeb dokazují signály valenčních vibrací okolo 2931 a 2852 cm^{-1} . Nejvyšší intenzitu má spektrum 7letého vzorku. Intenzita těchto signálů se snižuje se stářím vzorků. U 131letého vzorku není signál pozorovatelný. Detail této části spektra zobrazuje obr. 73. Signál esterů nacházející se při vlnočtu 1728 cm^{-1} je nejvyšší u nejmladšího vzorku. S rostoucím stářím tento signál klesá. Další signály při vlnočtech 1413 , 1313 a 1162 cm^{-1} jsou nejvyšší taktéž u 7letého vzorku. Signál při vlnočtu 1616 cm^{-1} je nepatrně vyšší u 20letého vzorku. U spekter 50 a 131letého vzorku jsou všechny signály výrazně nižší. Detail těchto signálů zobrazuje obr. 74.



Obrázek 72: ATR-FTIR spektra vzorků hnědé malby tvořené přírodní umbrou a polymerovaným lněným olejem, klišokřídový podklad, 7, 20, 50 a 131 let



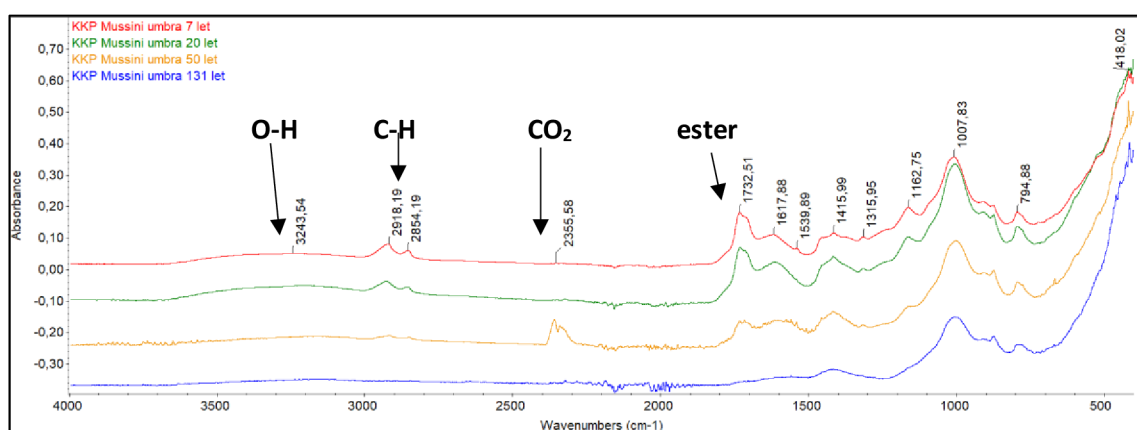
Obrázek 73: Detail ATR-FTIR spekter vzorků hnědé malby obsahující klišokřídový podklad, polymerovaný lněný olej a přírodní umbru zobrazující signály v oblasti valenčních vibrací O-H s vodíkovými můstky a C-H vazeb



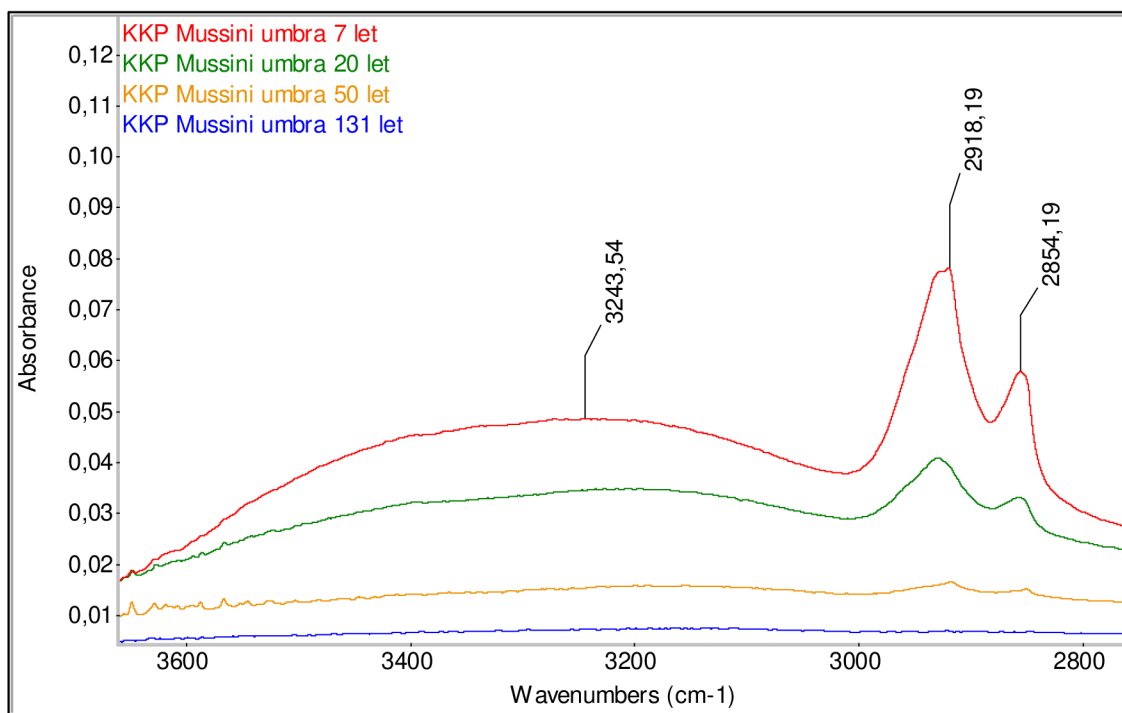
Obrázek 74: Detail ATR-FTIR spekter vzorků hnědé malby obsahující klišokřídový podklad, polymerovaný lněný olej a přírodní umbru v oblasti signálu esterů (1728 cm^{-1})

4.3.1.3 Olejová barva Mussini obsahující přírodní umbru

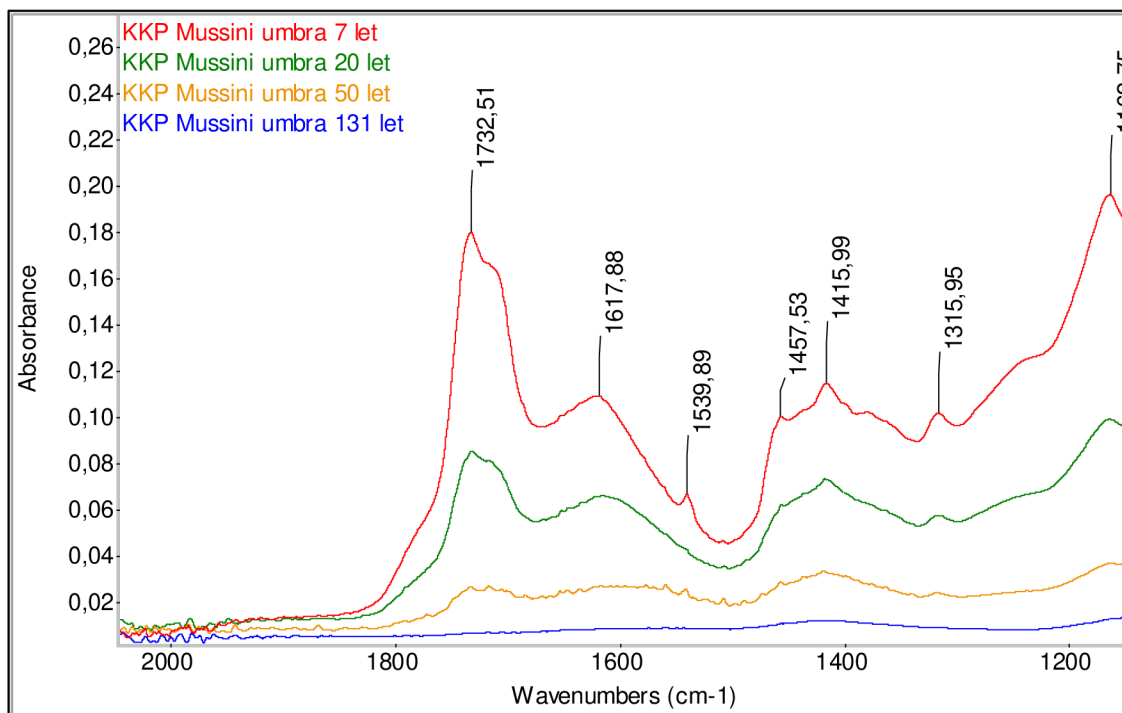
Vzorky stáří 7, 20, 50 a 131 let obsahující olejovou barvu Mussini s přírodní umbrou obsahují signály s různou intenzitou. V oblasti okolo 2355 cm^{-1} se u 50letého vzorku nachází signál pro oxid uhličitý. Společné zobrazení všech spekter sloužící k porovnání intenzity signálů se nachází na obr. 75. Všechny vzorky obsahují signál při vlnočtu od 3600 do 3000 cm^{-1} s maximem při 3243 cm^{-1} . Tento signál značí zapojení O-H skupiny do vodíkových můstků a je nejvyšší u 7letého vzorku a se stářím klesá. U 131letého vzorku už není tento signál viditelný. Další signál, který charakterizuje valenční vibrace C-H vazeb má maximum při vlnočtu 2918 a 2854 cm^{-1} . Nejvyšší signál je u nejmladšího vzorku, se stářím vzorku se intenzita tohoto signálu snižuje. U 131letého vzorku není tento signál patrný. Detail spektra v oblasti projevu vodíkových můstků a valenční vibrace C-H vazeb zobrazuje obr. 76. Signál při vlnočtu 1732 cm^{-1} patří valenčním vibracím C=O v esterové skupině. Se stářím se snižuje, až dojde k jeho vymizení. Další signály, které jsou nejvyšší u 7letého vzorku a se stářím se snižují, jsou při vlnočtu 1617 , 1539 , 1457 , 1415 , 1315 a 1162 cm^{-1} . Srovnáním poměrů pásů jednotlivých spekter si lze všimnout, že se tyto signály nesnižují stejnoměrně. Detailní srovnání esterového signálů lze vidět na obr. 77.



Obrázek 75: ATR-FTIR spektra vzorků hnědé malby tvořené olejovou barvou Mussini s přírodní umbrou, kličokřídový podklad 7, 20, 50 a 131 let



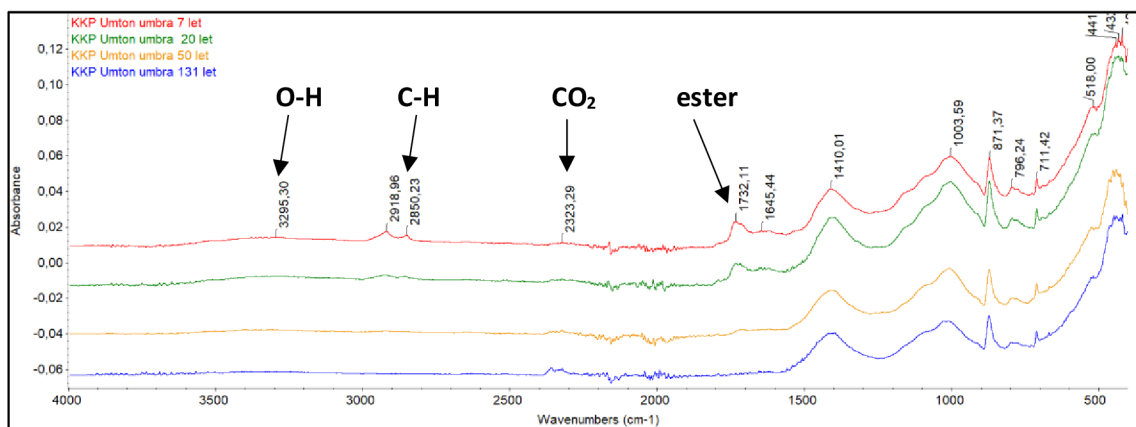
Obrázek 76: Detail ATR-FTIR spekter vzorků hnědé malby obsahující klišokřídový podklad, olejovou barvu Mussini obsahující přírodní umbru zobrazující signály v oblasti valenčních vibrací O-H s vodíkovými můstky a C-H vazeb



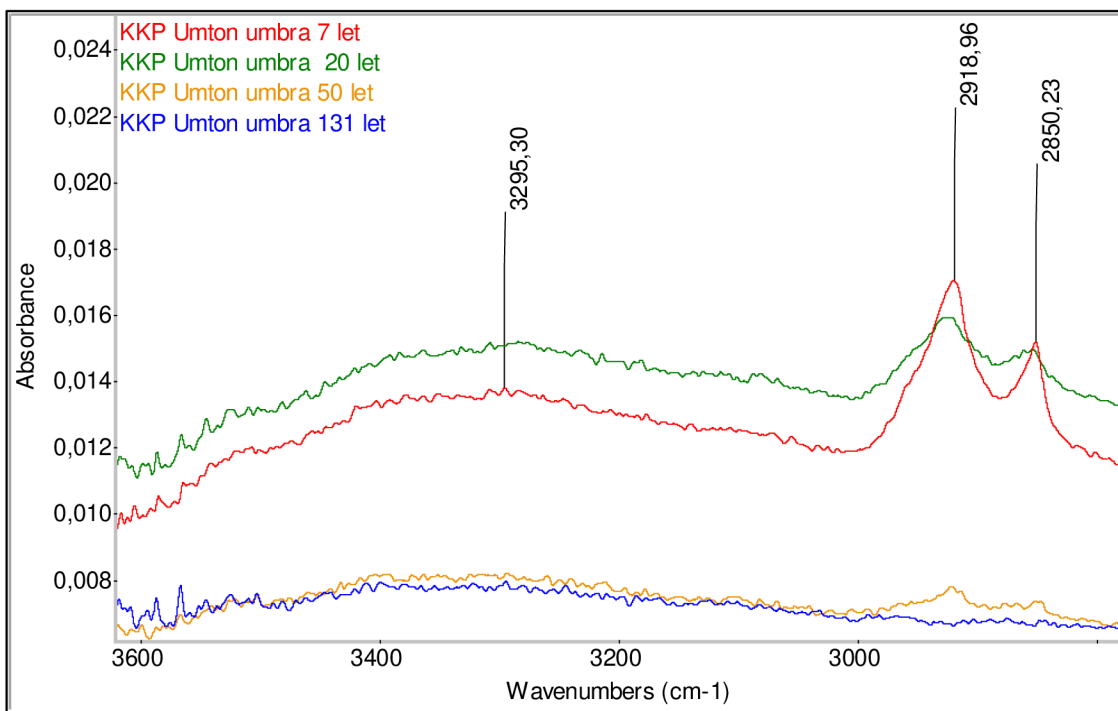
Obrázek 77: Detail ATR-FTIR spekter vzorků hnědé malby obsahující klišokřídový podklad, olejovou barvu Mussini obsahující přírodní umbru v oblasti signálu esterů (1732 cm^{-1})

4.3.1.4 Olejová barva Umton obsahující přírodní umbru

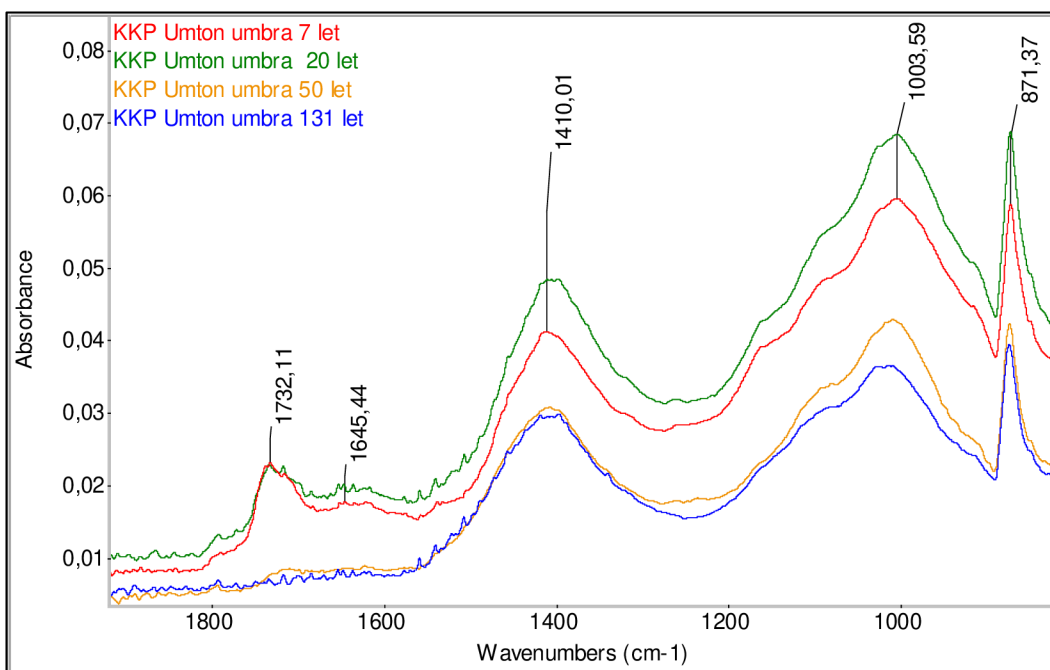
Spektra vzorků olejové barvy Umton obsahující přírodní umbru stárnuté na 7, 20, 50 a 131 let jsou srovnány na obr. 78. Na těchto spektrech si lze všimnout signálu u všech vzorků okolo vlnočtu 2323 cm^{-1} , který patří oxidu uhličitým. Srovnáním spekter valenčních vibrací O-H vazby vázané vodíkovým můstkem pozorujeme signál v oblasti od $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ s maximem okolo 3295 cm^{-1} . Nejvyšší signál má 20letý vzorek, nižší signál se vyskytuje u 7letého, 50letého a 131letého. U dvou nejstarších je tento signál velmi nízký a od sebe nerozlišitelný. Při vlnočtu 2918 cm^{-1} a 2850 cm^{-1} patří valenčním vibracím C-H vazeb, které odpovídají uhlovodíkovému řetězci mastných kyselin, je nejvyšší signál u 7letého vzorku těsně následovaném vzorkem 20letým. U 50letého vzorku jsou tyto signály viditelné, ale u 131letého vzorku už ne (obr. 79). Signál esterové skupiny nacházející se při 1732 cm^{-1} je nejvyšší u 7letého a 20letého vzorku. Spektrum 50letého vzorku vykazuje minimální signál. U 131letého vzorku není tento signál pozorovatelný (obr. 80). Na tomto obrázku jsou také viditelné signály při vlnočtu 1654, 1410, 1003 a 871 cm^{-1} , které mají nejvyšší intenzitu u 20letého vzorku a jejich intenzita klesá v pořadí 7, 50 a 131 let. Signály 50letého a 131letého vzorku jsou velmi podobné, v některých oblastech téměř totožné.



Obrázek 78: ATR-FTIR spektra vzorků hnědé malby tvořené olejovou barvou Umton s přírodní umbru, klišokřídový podklad, 7, 20, 50 a 131 let



Obrázek 79: Detail ATR-FTIR spekter vzorků hnědé malby obsahující klišokřídový podklad, olejovou barvu Umton obsahující přírodní umbru zobrazující signály v oblasti valenčních vibrací O-H s vodíkovými můstky a C-H vazeb

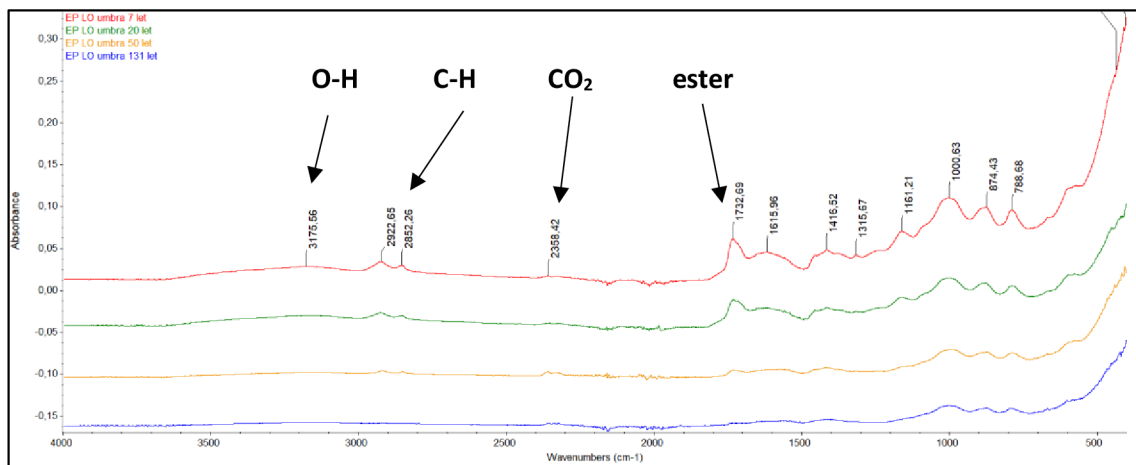


Obrázek 80: Detail ATR-FTIR spekter vzorků hnědé malby obsahující klišokřídový podklad, olejovou barvu Umton obsahující přírodní umbru v oblasti signálu esterů (1732 cm^{-1})

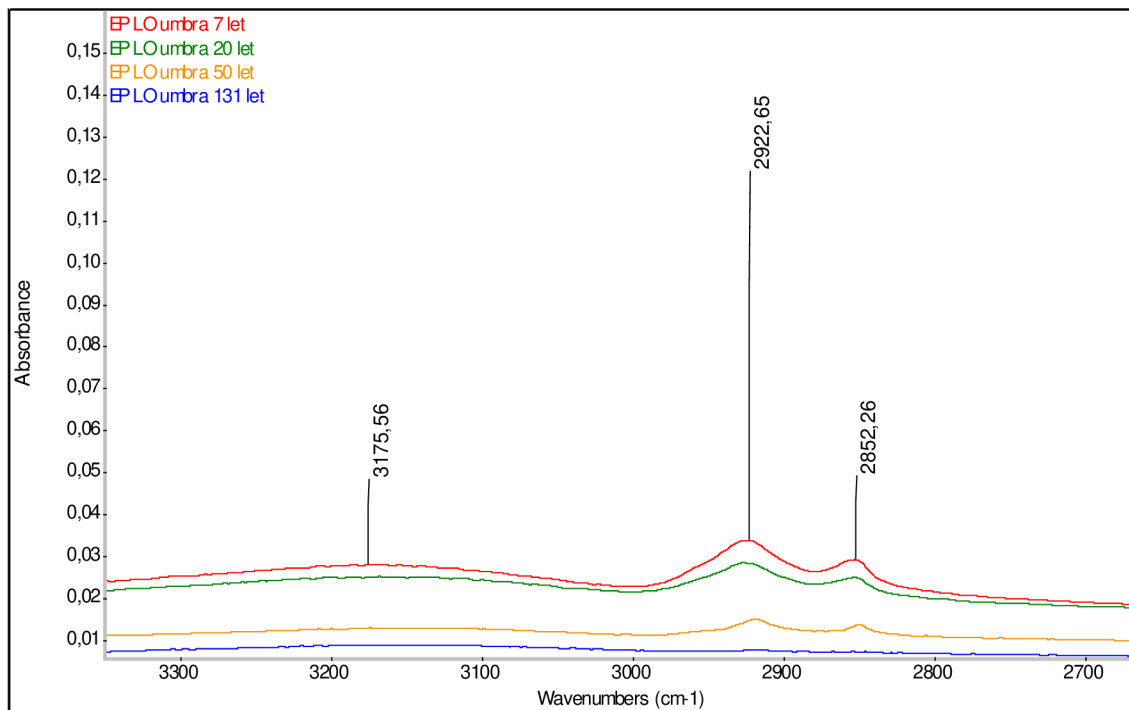
4.3.2 Hnědá malba na emulzním podkladu

4.3.2.1 Přírodní umbra se lněným olejem

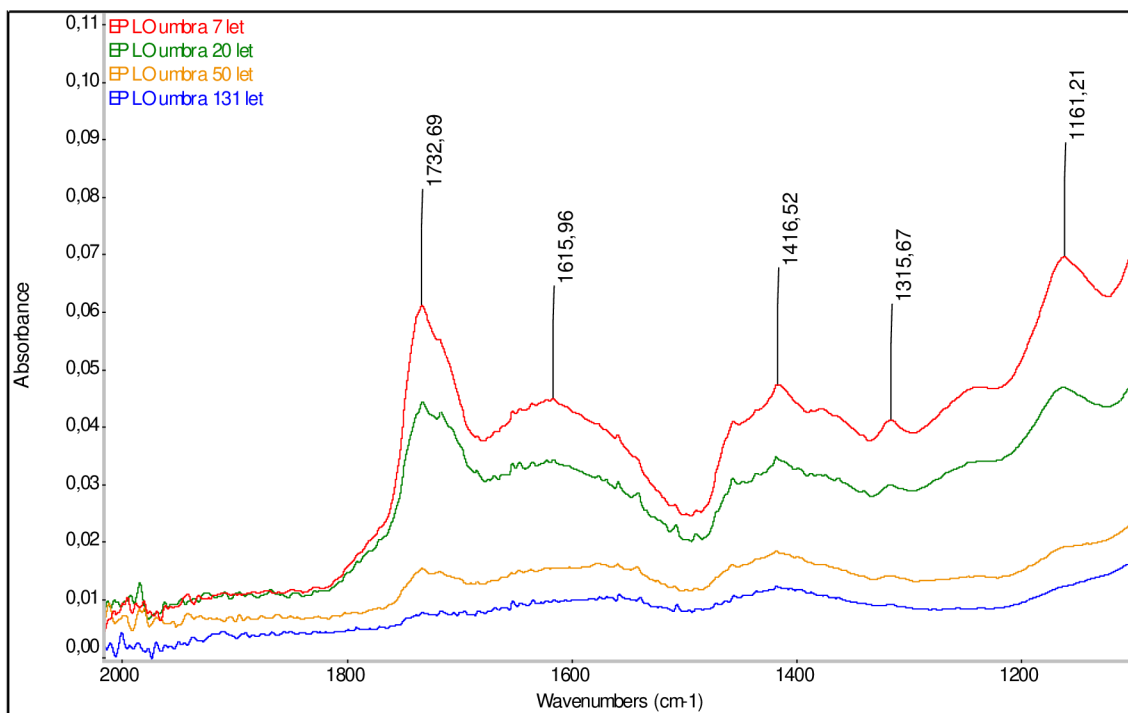
Při porovnání ATR-FTIR spekter měřených vzorků obsahujících lněný olej a přírodní umbru na emulzním podkladu si lze všimnout změny signálů značící stárnutí malby (obr. 81). Při porovnání signálů klišu a křídly s naměřenými spektry nebyly nalezeny shody, které by ukazovaly na významný vliv podkladu na spektrum. Spektra obsahují kromě signálů vodíkových můstků signály valenčních vibrací C-H vazeb, která klesají se zvyšujícím se stářím vzorků. Signál je největší u 7letého vzorku, 20letý vzorek má signál nižší. Vzorek starý 131 let tyto signály neposkytuje (obr. 82). U 7letého vzorku má nejvyšší intenzitu signál při vlnočtu 1732 cm^{-1} , který značí přítomnost esterů. Tento signál je viditelný u všech vzorků, jeho intenzita klesá se stářím vzorků. Ostatní signály taktéž klesají se stářím vzorků (obr. 83). Změny malby lze u těchto vzorků také popsat pomocí měnících se poměrů mezi signálem esterové skupiny a signálem v oblasti 1615 cm^{-1} , ale také mezi signálem esterů a signálem při 1416 cm^{-1} . Se stářím vzorku tyto poměry klesají.



Obrázek 81: ATR-FTIR spektra vzorků hnědé malby tvořené přírodní umbrou a lněným olejem, emulzní podklad, 7, 20, 50 a 131 let



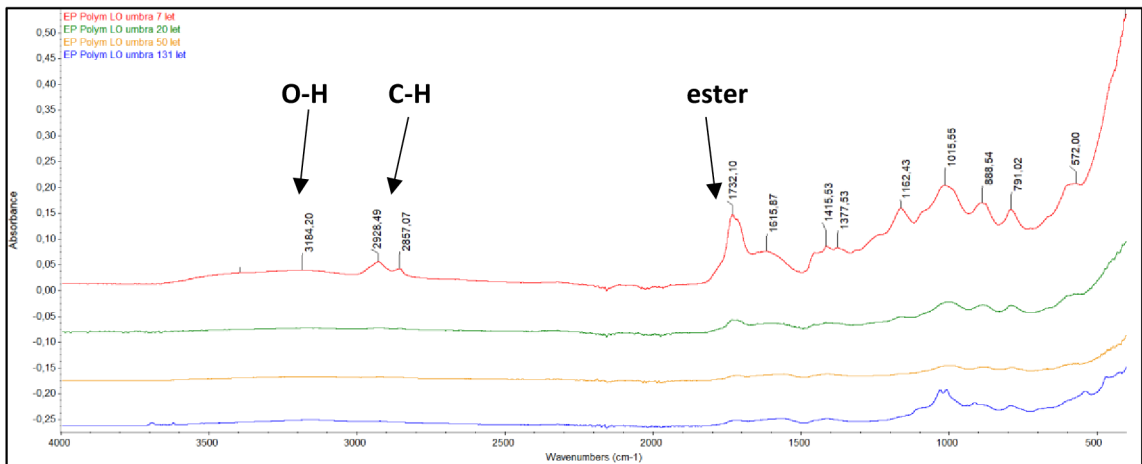
Obrázek 82: Detail ATR-FTIR spekter vzorků hnědé malby obsahující emulzní podklad, lněný olej a přírodní umbrou zobrazující signály v oblasti valenčních vibrací O-H s vodíkovými můstky a C-H vazeb



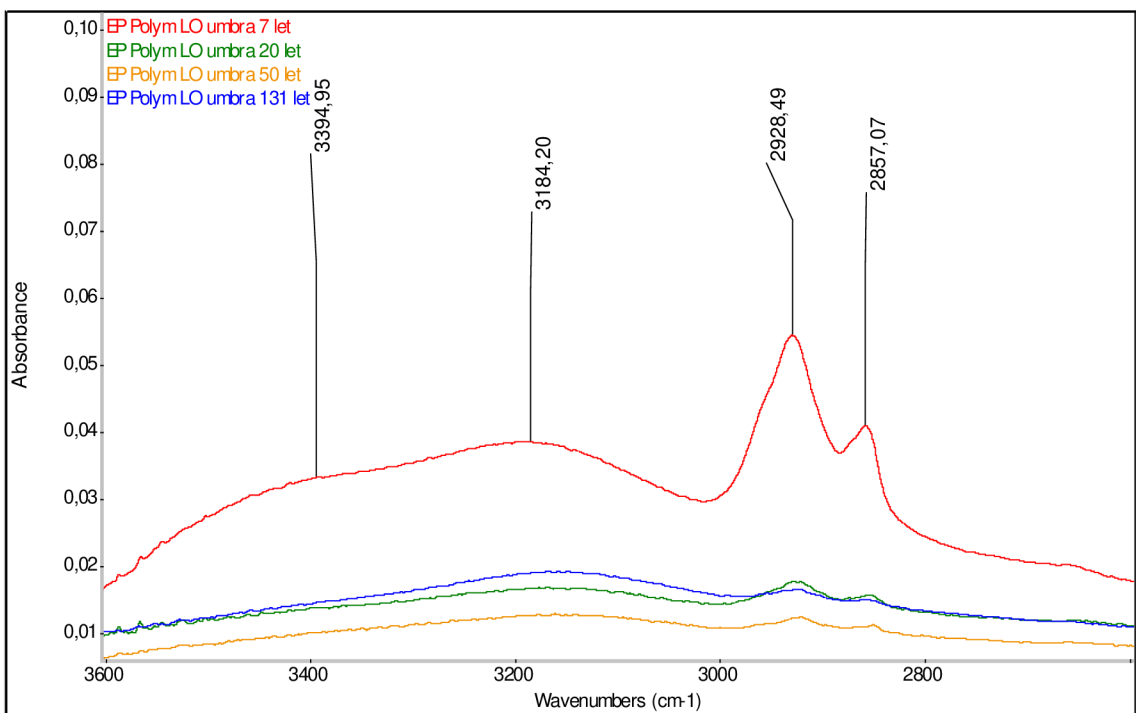
Obrázek 83: Detail ATR-FTIR spekter vzorků hnědé malby obsahující emulzní podklad, lněný olej a přírodní umbru v oblasti signálu esterů (1732 cm^{-1})

4.3.2.2 Přírodní umbra s polymerovaným lněným olejem

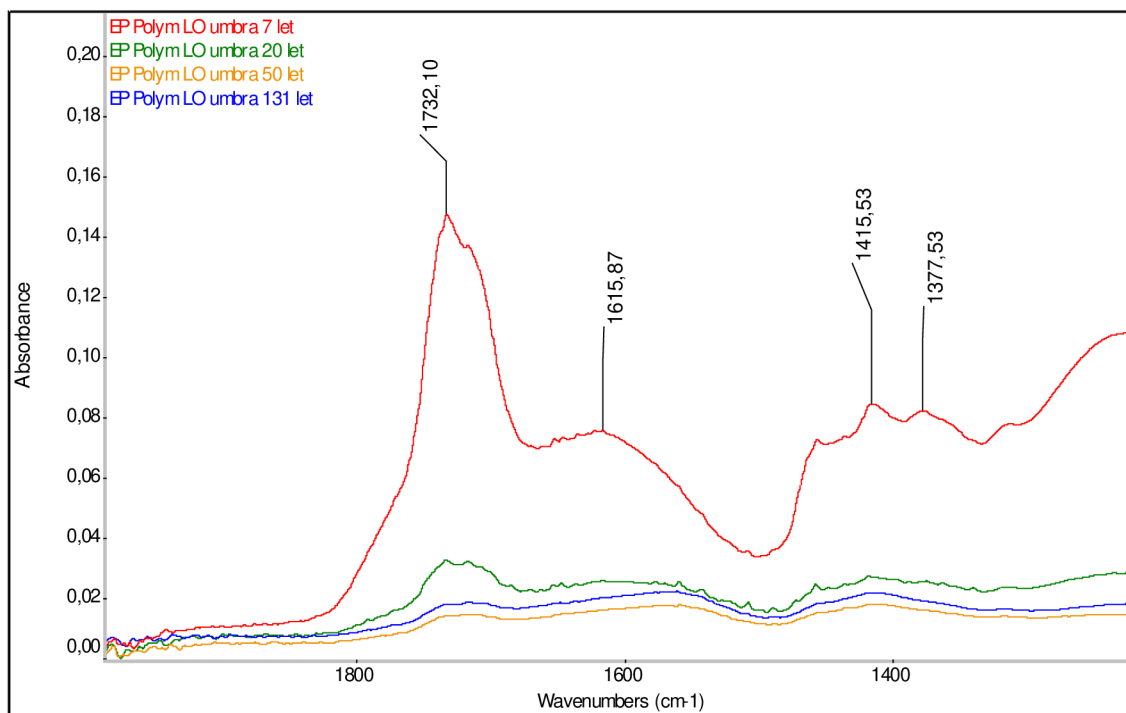
Srovnání ATR-FTIR spekter přírodní umbrы s polymerovaným lněným olejem poskytuje obr. 84. U všech vzorků je viditelný signál vodíkových můstků. Signál charakteristický pro valenční vibrace C-H vazeb je nejvyšší u 7letého vzorku. Intenzita se snižuje se zvyšujícím se stářím vzorku (obr. 85). 7letý vzorek má také největší intenzitu signálu C=O vazby v esterech při 1732 cm^{-1} . U 20letého vzorku je tento signál nižší. Intenzita u 50 a 131letého vzorku je podobná. Také u těchto vzorků se snižuje poměr mezi intenzitou signálu esterů a intenzitou signálů při 1616 nebo 1415 cm^{-1} (obr.86).



Obrázek 84: ATR-FTIR spektra vzorků hnědé malby tvořené přírodní umbrou a polymerovaným lněným olejem, emulzní podklad, 7, 20, 50 a 131 let



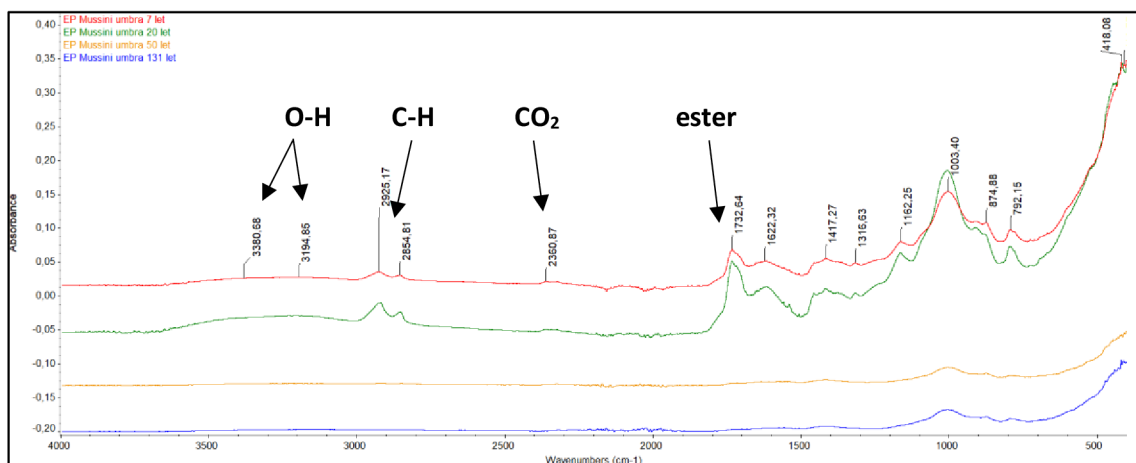
Obrázek 85: Detail ATR-FTIR spekter vzorků hnědé malby obsahující emulzní podklad, polymerovaný lněný olej a přírodní umbrou zobrazující signály v oblasti valenčních vibrací O-H s vodíkovými můstky a C-H vazeb



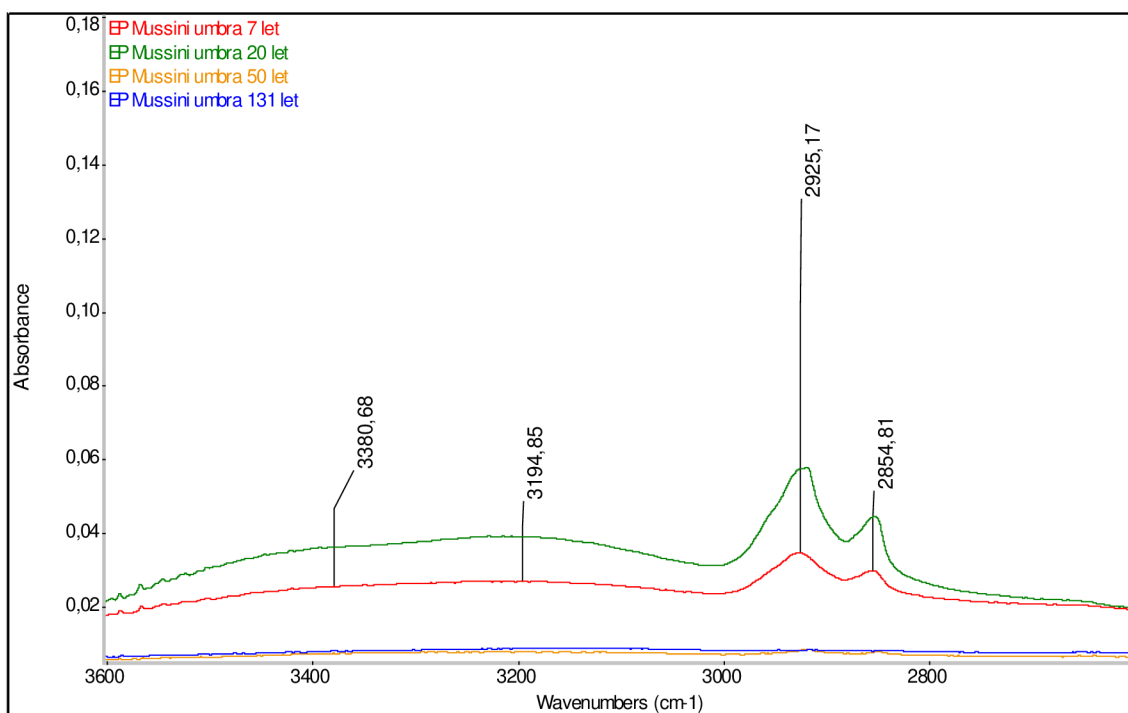
Obrázek 86: Detail ATR-FTIR spekter vzorků hnědé malby obsahující emulzní podklad, polymerovaný lněný olej a přírodní umbru v oblasti signálu esterů (1732 cm^{-1})

4.3.2.3 Přírodní umbra v olejové barvě Mussini

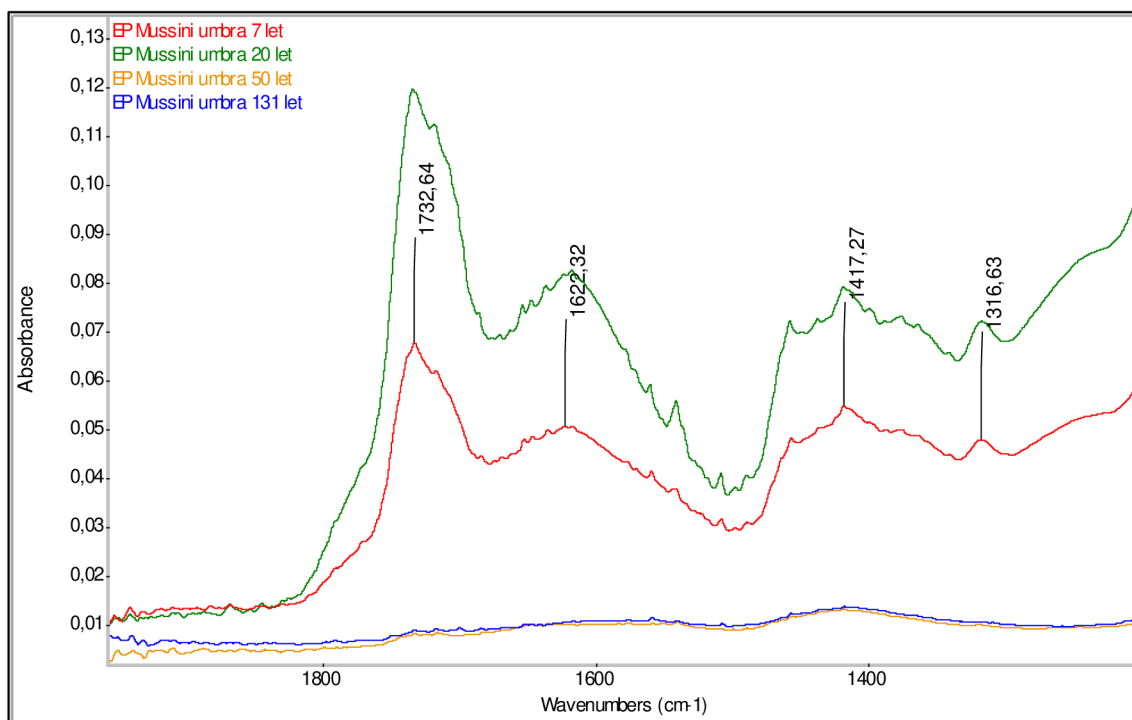
Srovnání ATR-FTIR spekter vzorků s emulzním podkladem obsahující přírodní umbru v olejové malbě Mussini poskytuje obr. 87. Signály s nejvyšší intenzitou obsahuje vzorek starý 20 let. Signály vodíkových můstků jsou viditelné u 7 a 20letého vzorku. Vibrace C-H vazeb jsou dobře pozorovatelné u 20 a 7letého vzorku. U 50letého vzorku jsou pozorovatelné, ale mají nízkou intenzitu. U vzorku starého 131 let tyto signály pozorovatelné nejsou (obr. 88). Valenční vibrace C=O vazby v esterech je dobře viditelná u 7 a 20letého vzorku (obr. 89). Méně viditelný signál obsahuje vzorek starý 50 let. U 131letého vzorku není tento signál příliš pozorovatelný. Lze tedy určit stáří vzorku na 7 a 20 let, ale nelze mezi těmito vzorky rozlišit. To samé platí pro vzorky staré 50 a 131 let, u kterých lze sledovat rozdíly pouze oproti mladším vzorkům.



Obrázek 87: ATR-FTIR spektra vzorků hnědé malby tvořené olejovou barvou Mussini s přírodní umbru, emulzní podklad, 7, 20, 50 a 131 let



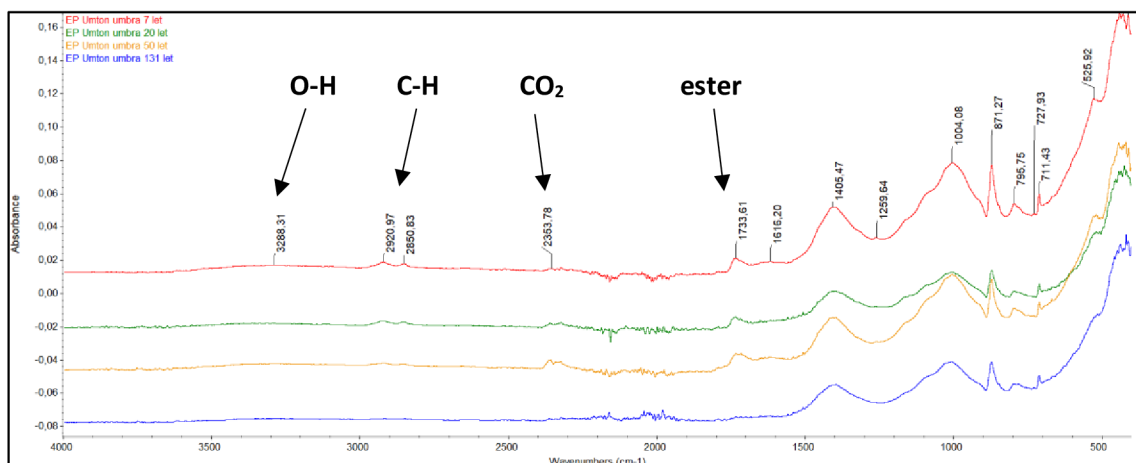
Obrázek 88: Detail ATR-FTIR spekter vzorků hnědé malby obsahující emulzní podklad, olejovou barvou Mussini obsahující přírodní umbru zobrazující signály v oblasti valenčních vibrací O-H s vodíkovými můstky a C-H vazeb



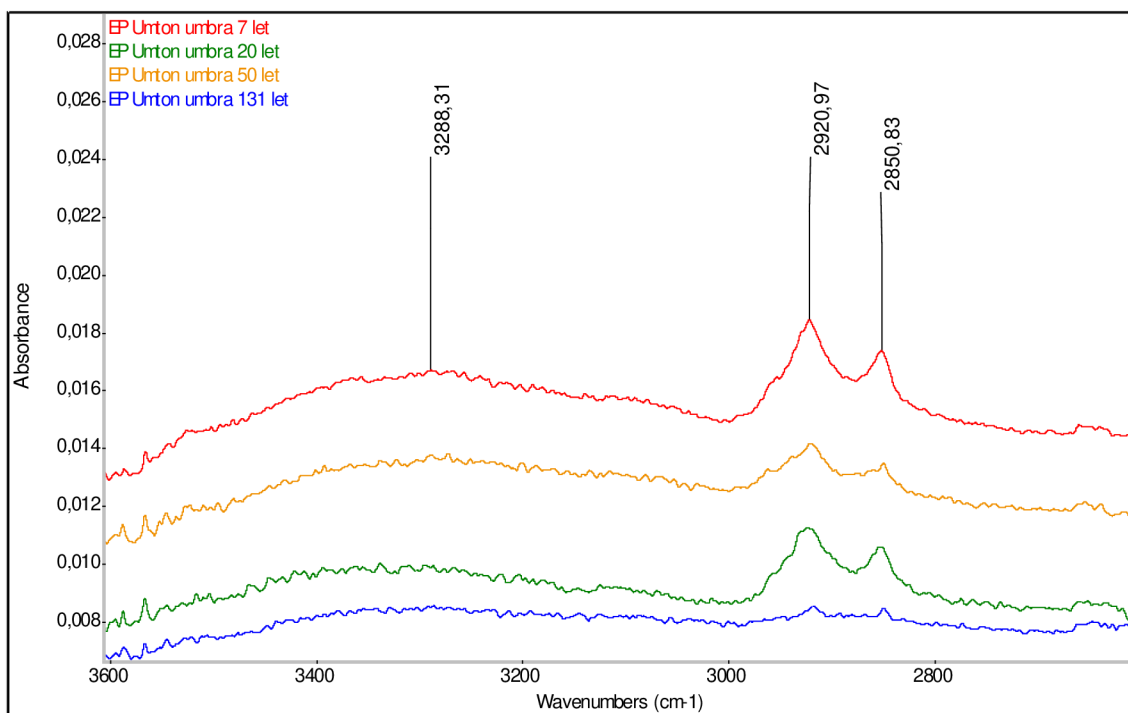
Obrázek 89: Detail ATR-FTIR spekter vzorků hnědé malby obsahující emulzní podklad, olejovou barvu Umton obsahující přírodní umbru v oblasti signálu esterů (1732 cm^{-1})

4.3.2.4 Přírodní umbra v olejové barvě Umton

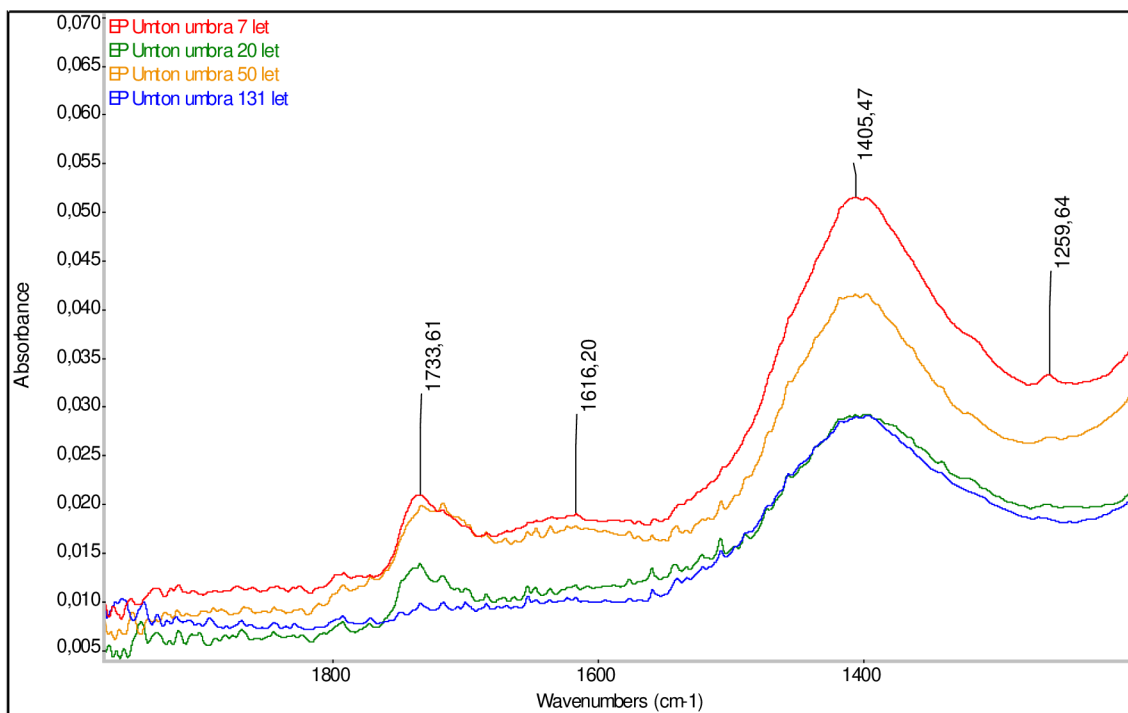
Srovnání spekter olejové barvy Umton obsahující přírodní umbru poskytuje obr. 90. I tyto vzorky obsahují signály odpovídající vodíkovým můstkům (maximum při 3288 cm^{-1}). Intenzita signálů valenčních vibrací C-H vazeb (2920 a 2850 cm^{-1}) je nejvyšší u 7letého vzorku a klesá v pořadí 20, 50 a 131 let (obr. 91). Při vlnótu 1733 cm^{-1} má nejvyšší intenzitu vzorek starý 7 let, velmi podobnou intenzitu má i vzorek starý 50 let. Klesání signálu se projevuje u 20 a 131letého vzorku. Signál při 1616 cm^{-1} má podobnou velikost signálu u 7 a 50letého vzorku, nižší intenzitu má 20 a 131letý vzorek (obr. 92). Klesání signálů neodpovídá stárnutí vzorků, což může být způsobeno nedostatečným přilnutím měřeného vzorku ke krystalu.



Obrázek 90: ATR-FTIR spektra vzorků hnědé malby tvořené olejovou barvou Umton s přírodní umbrou, emulzní podklad, 7, 20, 50 a 131 let



Obrázek 91: Detail ATR-FTIR spekter vzorků hnědé malby obsahující emulzní podklad, olejová barva Umton obsahující přírodní umbru zobrazující signály v oblasti valenčních vibrací O-H s vodíkovými můstky a C-H vazeb



Obrázek 92: Detail ATR-FTIR spekter vzorků hnědé malby obsahující emulzní podklad, olejovou barvu Umton obsahující přírodní umbru v oblasti signálu esterů (1733 cm^{-1})

Shrnutí výsledků analýzy hnědé malby

U vzorků hnědé malby s oběma podklady lze pozorovat snižování intenzity C=O vazby v esterech při 1733 cm^{-1} . Toto snižování intenzity neurčuje jednoznačné stáří. Výsledky klišokřídového a emulzního podkladu nejsou totožné. Mohly být ovlivněny nerovnoměrným povrchem vzorků. Většinou se jednalo o odlišení 7 a 20 let od vzorků 50-131 let, ale vyskytovaly se výjimky, a to u klišokřídového podkladu a olejové barvy Mussini, kde se dal odlišit vzorek starý 7 let. U vzorků na emulzním podkladu se výjimky vyskytovaly u polymerovaného lněného oleje, kde jde odlišit vzorek starý 7 let od vzorků 20-131 let, které jsou od sebe nerozlišitelné. Odlišitelnost vzorků hnědé malby na základě stáří udává tab. 4 na str. 90.

4.4 Porovnání výsledků ATR-FTIR analýz jednotlivých maleb

Srovnání stáří měřených vzorků se dá určit podle intenzity signálů (valenční vibrace esterů, popř. C-H vazeb), ale je důležité také vyhodnocovat poměry intenzit těchto a ostatních signálů. Srovnání pro všechny tři barvy maleb (modrou, bílou a hnědou) pro přehlednost shrnuje tabulka 4.

Tab. 4: Srovnání odlišitelného stáří pomocí ATR-FTIR analýzy (KKP – klišokřídový, EP – emulzní podklad).

Podklad	Složení (+ pigment)	Odlišitelné stáří modré malby (roky)	Odlišitelné stáří bílé malby (roky)	Odlišitelné stáří hnědé malby (roky)	
KKP	Lněný olej	7	7-20	7-20	
		20-50	50	50-131	
		131	131		
	Polymerovaný lněný olej	7	7	7-20	
		20-50	20-50	50-131	
		131	131		
	Olejová barva Mussini	7	7	7	
		20-131	20-131	20 50-131	
	Olejová barva Umton	7-20	7-20	7-20	
		50-131	50-131	50-131	
	EP	Lněný olej	7-50	7-20	7-20
			131	50-131	50-131
Polymerovaný lněný olej		7	7-20	7	
		20-50	50-131	20-131	
		131			
		7-20	7-20	7-20	

	Olejová barva Mussini	50-131	50-131	50-131
	Olejová barva	7	7	7-50
	Umton	20-131	20-50 131	131

Rozdíly mezi jednotlivými sadami vzorků, které se liší pouze pigmenty, mohou být způsobeny několika faktory. Jeden z nich je povrch vzorku. Nerovnoměrný povrch vzorků mohl způsobit, že se lišila kvalita kontaktu vzorku a krystalu. K odlišnému vzhledu spekter přispívá ale také samotný pigment, jak ukázala analýza hlavních komponent.

4.5 Analýza hlavních komponent

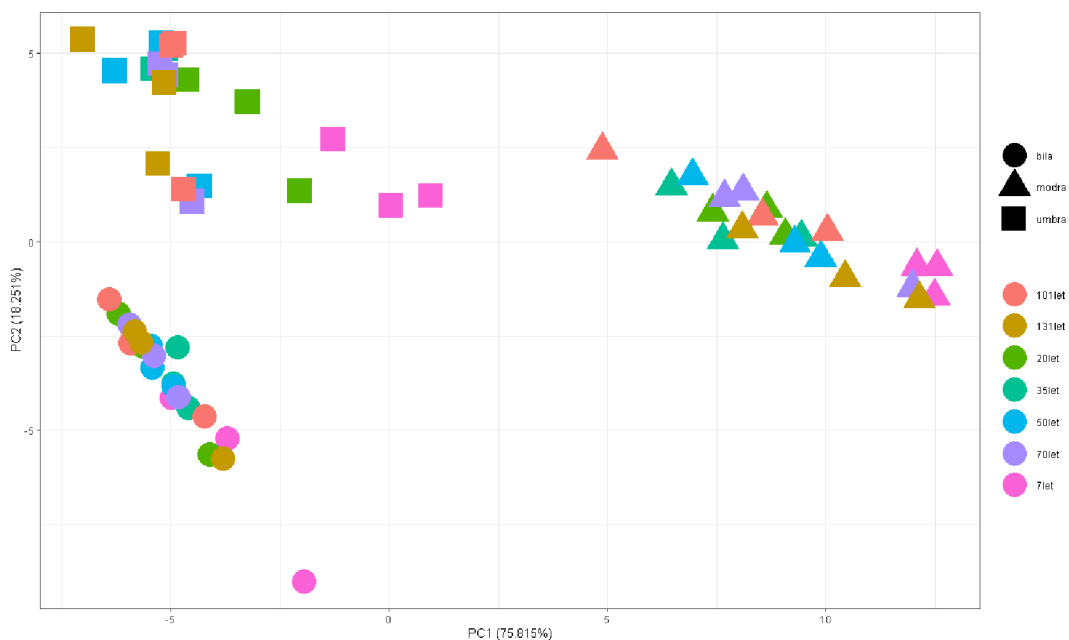
Spektra vzorků se lněným a polymerovaným lněným olejem na klišokřídovém i emulzním podkladu byla využita jako vstupní data pro analýzu hlavních komponent (PCA) s cílem zjistit odlišnosti u různě starých vzorků. K této analýze byly použity vzorky staré 7, 20, 35, 50, 70, 101 a 131 let.

vzorky obsahující klišokřídový podklad a lněný olej (obr. 93) byly odlišeny primárně podle obsažených pigmentů. Náznak odlišení 7letého vzorku lze vidět v případě u přírodní umbry. Stáří však nelze jednoznačně přiřadit v rámci jednotlivých skupin, vůbec pak nedochází k seskupování vzorků dle stáří napříč celou sadou zobrazenou na obr. 93. Vzorky obsahující klišokřídový podklad a polymerovaný lněný olej vykazují zřetelnější odlišení nejmladších vzorků (obr. 94). U bílé malby je vidět náznak odlišení dvou nejmladších vzorků (7 a 20 let), ale u starších vzorků (35, 50, 70 a 101 let) není odlišení spolehlivé. U modré a hnědé malby s polymerovaným lněným olejem jsou odlišeny 7leté vzorky od ostatních. Zbytek vzorků nevykazuje odlišnost způsobenou stárnutím, navíc je pozorovatelný překryv vzorků obsahující různé pigmenty.

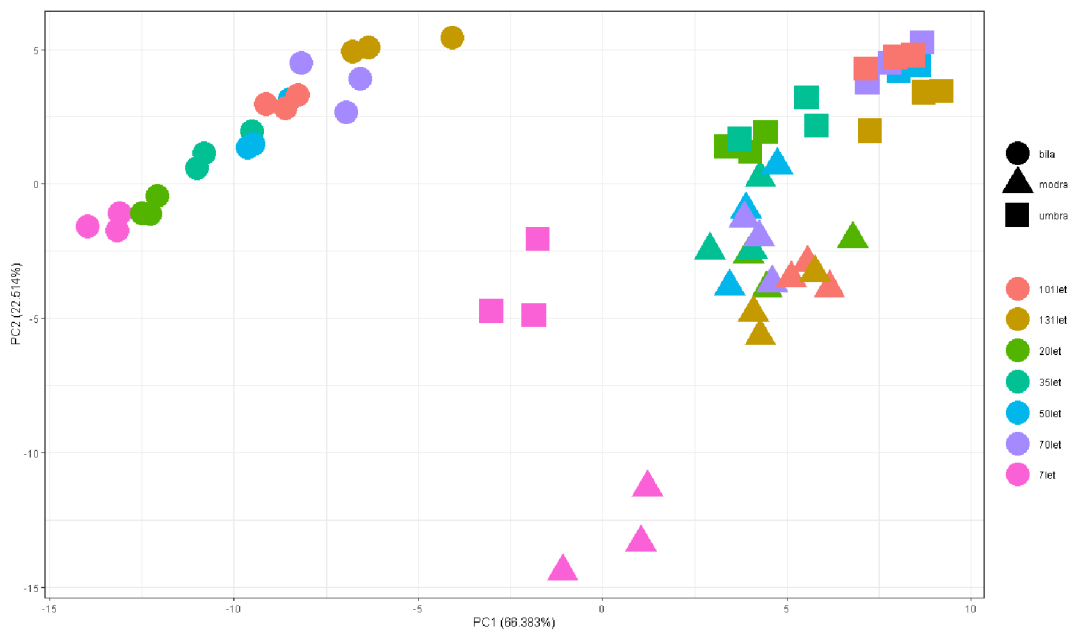
Vzorky obsahující emulzní podklad jsou pomocí PCA odlišeny také hlavně dle obsažených pigmentů (obr. 95). Výsledky PCA neposkytují možnost odlišit vzorky dle stáří. Rovněž u kombinace emulzní podklad a polymerovaný lněný olej je významně

variabilita vzorků určována použitým pigmentem (obr. 96). U modré malby se k sobě přibližují body odpovídající vzorkům starým 7 a 20 let, ale ani v tomto případě PCA nenabízí potřebné odlišení vzorků dle stáří.

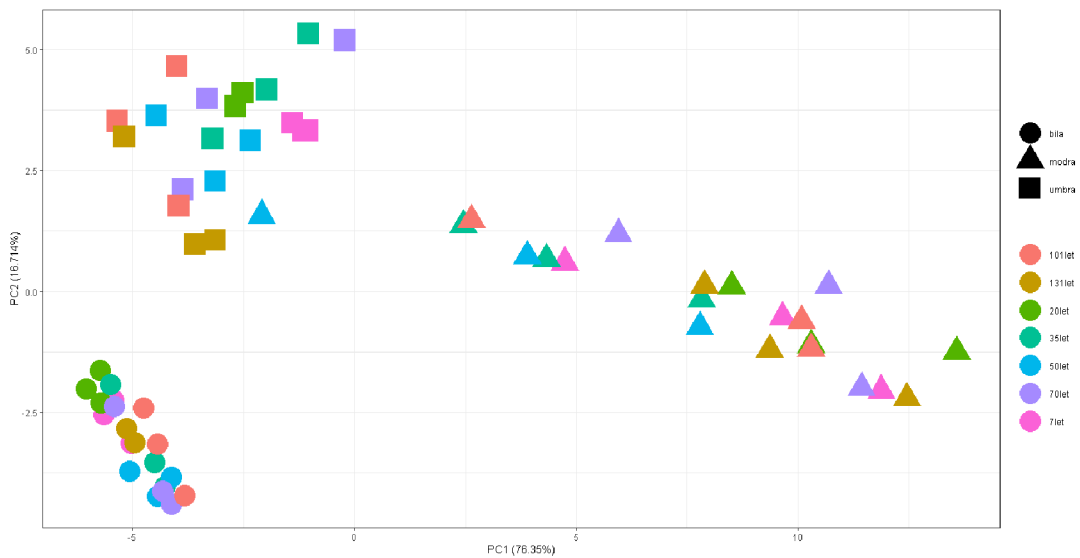
Z obr. 93-96 je patrné, že první dvě hlavní komponenty objasňují přes 88 % variability vzorků. Ta je ale více určována jinými faktory než jejich stářím. Jak bylo zmíněno, významný vliv má použitý pigment, ten však lze odlišit vizuálně. Provedené vyhodnocení pomocí PCA ukazuje, že pro studované vzorky je vhodnější sledovat typický signál, vibraci C=O v esterové vazbě, přesněji jeho poměr vůči dalšímu signálu ve spektru.



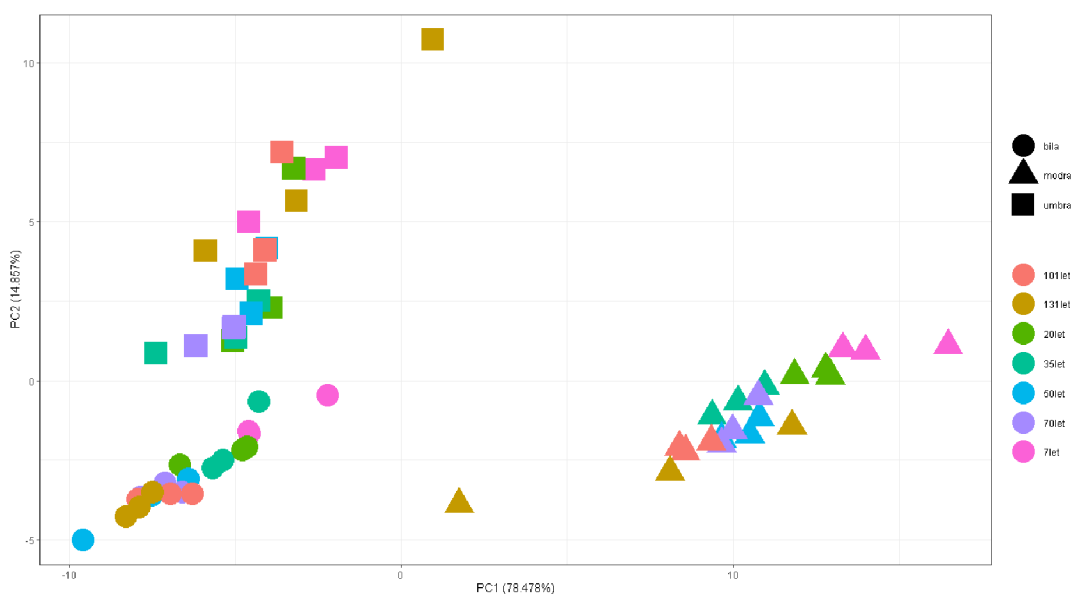
Obrázek 93: Analýza hlavních komponent vzorků obsahující klišokřídový podklad a lněný olej



Obrázek 94: Analýza hlavních komponent vzorků obsahující klišokřídový podklad a polymerovaný lněný olej



Obrázek 95: Analýza hlavních komponent vzorků obsahující emulzní podklad a lněný olej



Obrázek 96: Analýza hlavních komponent vzorků obsahující emulzní podklad a polymerovaný lněný olej

4.6 Využití ve výuce

Zpracování této práce bylo podnětem k vytvoření didaktického materiálu, který je určený pro žáky středních škol nebo víceletých gymnázií, kteří se ve svém studiu zaměřují na chemii. Metodou skládkového učení se dozví o metodě infračervené spektrometrie, její aplikaci v analýze uměleckých děl. Získají nové informace z pěti oblastí: infračervená spektrometrie a interpretace jejího spektra, odhalování padělků obrazů, pigmenty a barviva, pojiva a určování stáří obrazu. K textům mají žáci skupinově plnit různé úkoly. Na závěr je čeká skupinová práce, ve které zhodnotí získané znalosti kooperativním učením. Touto aktivitou si žáci rozšíří mezipředmětové vztahy (chemie a výtvarná výchova), rozvíjí se v komunikaci a spolupráci. Nakonec si zkusí aplikovat získané znalosti „v praxi“ během skupinové práce. Tato didaktická práce je samostatnou přílohou diplomové práce (soubor Infračervená spektrometrie při analýze padělků obrazů.pdf).

5 ZÁVĚR

Teoretická část práce se zabývá tématem padělání obrazů. Jsou představeni známí padělatelé, mezi které patří např. Eric Hebborn nebo Wolfgang Beltracchi. Také je podán přehled materiálů a metod, které padělatelé využívají k vytvoření falz. Jedna z nich je metoda urychleného stárnutí, která využívá degradace malby k tomu, aby obraz vypadal starší a svými vlastnostmi se blížil obrazům vzniklým v určité historické době. Poslední část teoretické části se zabývá zkoumáním pravosti uměleckých děl a popisuje metody spektrální analýzy sloužící k odhalování falz. Diskutovaná problematika je zajímavá s ohledem na využití a vývoj analytických metod, ale může být rovněž přínosná pro výuku. Nabízí zajímavé téma s možností představit jej srozumitelným způsobem žákům či studentům středních škol.

Experimentální část byla zaměřena na zhodnocení možností ATR-FTIR při analýze barevných povrchů maleb různého stáří. Tato analytická metoda dovoluje získat spektra, která odráží složení, resp. změny na povrchu vzorku. Vzorky po urychleném stárnutí byly poskytnuty pracovníky Akademie výtvarných umění v Praze, což zajistilo správný technologický postup při tvorbě malby. Z porovnání spekter pro sady vzorků lišící se použitými pigmenty, podkladem či olejovým pojivem vyplynulo, že se stářím vzorků klesá signál v oblasti valenčních vibrací C-H, ale především C=O v esterové skupině. Není však vhodné používat pouze absolutní hodnotu. Ta se může lišit v důsledku nedokonalého kontaktu vzorku s krystalem. Při vyhodnocování stáří lze doporučit postup založený na porovnávání poměru uvedeného signálu C=O s dalším signálem ve spektru (v oblastech 1460-1370 a 1620-1680 cm^{-1}). Při hodnocení stáří se neosvědčila analýza hlavních komponent založená na infračervených spektrech, neboť variabilita vzorků je ve značné míře dána dalšími složkami, především použitým pigmentem. Navržené hodnocení dle signálu C=O poskytuje lepší výsledky, i když má své limity. Například lze odlišit vzorek 7letý od 20letého a ten od starších, ale ty už ne mezi sebou. Možnosti odlišení stáří nejsou pro všechny zkoumané typy vzorků stejné (v některém případě lze odlišit pouze nejmladší od ostatních, v jiném je odlišení detailnější). Dosažené výsledky ukazují, že do jisté míry lze techniku ATR-FTIR použít k odhadu stáří vzorku, k odlišení především nejmladšího (7 let) od starších, ale současně, že změny na povrchu vzorků s jejich stárnutím jsou poměrně komplexní. Lze pozorovat pokles řady signálů ve

spektrech, nebyly však detegovány degradační produkty. Pozorované změny ve spektrech tak nemusí souviset pouze s chemickými přeměnami látek. Mohou nastávat patrně i jiné změny na povrchu vzorků (např. celkový úbytek sledovaných látek). Dosažené výsledky mohou podnítit další zkoumání povrchů jinými analytickými metodami s cílem poznat detailněji procesy změn, které se odehrávají během urychleného stárnutí ve svrchní vrstvě barvy.

Znalosti a zkušenosti získané při zpracování diplomové práce byly využity při přípravě didaktického materiálu určeného pro žáky vyššího gymnázia a středních škol se zaměřením na chemii. Žáci si pomocí vytvořeného materiálu věnovaného problematice infračervené spektrometrii v analýze obrazů metodou kooperativního vyučování mohou prohlubovat mezipředmětové vztahy mezi chemií a výtvarnou výchovou a také si zopakují a propojí učivo z různých oblastí chemie.

6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] W. S. Taft, a W. Mayer, *The science of paintings*. New York : Springer, 2000.
- [2] E. H. Gombrich, *Příběh umění*. Praha : Odeon, 1992.
- [3] P. Artonni , M. Herrero-Cortell, M. Raich, P. Bertelli, V. Cafà, On Ars Geminis. Fakes, Forgeries and Copies of Medieval and Renaissance Paintings: Scientific Diagnostics for Art History. *Kunsttexte*. 2018, str. 27.
- [4] N. Charney, *Umění falzifikace: myšlení, motivy a metody padělatelských mistrů*. Londýn : Phaidon Press Limited, 2014.
- [5] F. Arnau, *Umění padělatelů, padělatelé umění*. Praha : Orbis, 1973.
- [6] M. Jones, P. Craddock, N. Barker. *Fake? The art of deception*. Berkeley a Los Angeles : University of California Press, 1990. ISBN: 0-520-07087-9.
- [7] L. Macháčko, Metodika pro výběr vhodného restaurátorského zásahu. *Národní úložiště šedé literatury*. [Online] 2016. [Citace: 20. březen 2023.] <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-261492> .
- [8] M. Friedländer, *Ghent Altarpiece E - Just Judges (original painting).jpg*, dostupné z [https://en.wikipedia.org/wiki/The_Just_Judges#/media/File:Ghent_Altarpiece_E_-_Just_Judges_\(original_painting\).jpg](https://en.wikipedia.org/wiki/The_Just_Judges#/media/File:Ghent_Altarpiece_E_-_Just_Judges_(original_painting).jpg) .
- [9] A. Tummers, A. Wallert, V. Papadakis, B. Hartwig. Supplementing the eye : the technical analysis of Frans Hals's paintings - II. *The Burlington Magazine*. 2019.
- [10] L. Kilbracken, *Van Meegeren: Master Forger*. New York : Charles Scribner's Sons, 1967.
- [11] J. Vermeer, *Kristus v domě Marty a Marie*. National Galleries Scotland, místo neznámé : 1654.
- [12] The prolific forger whose fake 'Old Masters' fooled the art world. *CNN*. [Online] 24. říjen 2019. [Citace: 11. duben 2023.] https://edition.cnn.com/style/article/artsy-eric-hebborn-forger/?hpt=ob_blogfooterold .
- [13] T. Kulka, *Umění a falzum*. Praha : Academia, 2005.
- [14] Intent to Decieve, Fakes and Forgeries in the Art work, Mark Landis - Mysterious Donor. [Online] International Art and Artists, 2013. [Citace: 27. březen 2023.] <http://www.intenttodeceive.org/forger-profiles/mark-landis/>.
- [15] M. Ernst, *Les*. National galleries Scotland, místo neznámé : 2022.

- [16] I. Rogers, Grey not grey. [Online] 28. 3 2012. [Citace: 8. 3 2023.] <https://greynotgrey.com/blog/2012/05/28/wolfgang-beltracchi-master-art-forgers/>.
- [17] Wolfgang & Helene Beltracchi. [Online] Persterer. [Citace: 8. 3 2023.] <https://www.wolfgang-beltracchi.com/story/>.
- [18] B. Slánský, *Technika v malířské tvorbě*. Praha : Státní nakladatelství technické literatury, 1976.
- [19] C. Cennini, C. J. Herringham. *The Book of teh Art of Cennino Cennini*. Londýn : George Allen & Unwin, Ltd., 1899.
- [20] A. H. Suh., Leonardo's notebooks. New York : Black Dog & Leventhal Publishers Inc, 2013.
- [21] E. Hebborn. *The Art Forger's Handbook*. Woodstock and New York : The Overlook Press, 2004.
- [22] University of Delaware - Art Conservation. [Online] [Citace: 28. Březen 2023.] <https://www.artcons.udel.edu/mitra/Documents/Flexible-Supports.pdf>.
- [23] D. Coles, *Chromatopia*. New York : Thomas & Hudson Inc., 2018. 978-1-760-76002-1.
- [24] M. Douma, curator. Ultramarine. *Pigments through the Ages*. [Online] 2008. [Citace: 29.. březem 2023.] <https://www.webexhibits.org/pigments/indiv/history/ultramarine.html>.
- [25] R, Ashok. *Artists' Pigments - A Handbook of Their History and Characteristics*. London : Archetype Publications, 2012. 978-1-904982-75-3.
- [26] M. Douma, curator. Titanium White. *Pigments through the Ages*. [Online] 2008. [Citace: 30.. březem 2023.]
- [27] M. Douma, curator. Yellows. *Pigments through the Ages*. [Online] 2008. [Citace: 30. březem 2023.] <https://www.webexhibits.org/pigments/intro/yellows.html>.
- [28] M. Douma, curator. Reds. *Pigments through the Ages*. [Online] 2008. [Citace: 30. březem 2023.] <https://www.webexhibits.org/pigments/intro/reds.html>.
- [29] H. Kühn, R. J. Gettens, E. West. Malachite, Verdigris. [autor knihy] Elisabeth West FitzHugh. *Artist's Pigments - A Handbook of Their History and Characteristic*. London : Gallery of Art, Washington, in association with Archetype, 2012.
- [30] R. L. Feller, *Artist's Pigments - A Handbook of Their History and Characteristics*. London : Archetype Publications, 2012.

- [31] M. Douma. Cobalt blue. *Pigments through the Ages*. [Online] 2008. [Citace: 30. březen 2023.] <https://www.webexhibits.org/pigments/indiv/history/coblue.html>.
- [32] J. Bartoll. The early use of Prussian blue in paintings. *NDT*. [Online] 2008. [Citace: 30. březen 2023.] <https://www.ndt.net/article/art2008/papers/029bartoll.pdf>.
- [33] J. S. Mills. Oils and fats. [autor knihy] R. White J. S. Mills. *The organic chemistry of Museum objects*. Amsterdam : Elsevier, 1987.
- [34] M. Doležal. Přednášky z předmětu Chemie potravin -sylaby. doc. Dr. Ing. Marek Doležal. [Online] [Citace: 7.. duben 2023.] <https://web.vscht.cz/~dolezala/CHPP/7%20Reakce%20lipid%c5%af.pdf>.
- [35] J. Zelinger. *Chemie v práci konzervátora a restaurátora*. Praha : Academia, 1987.
- [36] K. Cichrová, L. Ouradová, I. Troupová, Z. Vaverková. *Preventivní péče o předměty kulturní povahy v expozicích, depozitářích a zpřístupněných autentických interiérech*. [Metodika] Brno : Národní památkový ústav, 2017. ISBN 978-80-87967-15-7.
- [37] P. Craddock, ed. *Scientific Investigation of Copies, Fakes and Forgeries*. Oxford : Butterworth-Heinemann, 2009. 978-0-7506-4205-7.
- [38] J. B Jaap, P. Noble, A. van Loon, *Chemical changes in old master paintings II: darkening due to increased transparency as a result of metal soap formulation*: Royal Picture Gallery Mauritshuis, 2005. 496-503.
- [39] F. C. Izzo, M. Kratter, A. Nevin, E. Zendri. A Critical Review on the Analysis of Metal Soaps in Oil Paintings. *ChemistryOpen*. 2021, Sv. 10, 9.
- [40] R. J. Meilunas, J. G. Bentsen, A. Steinberg. Analysis of Aged Paint Binders by FTIR Spectroscopy. *Stud. Conserv.* 1990, 35.
- [41] L. K. Cairns, P. B. C. Forbes. Insights into the yellowing of drying oils using fluorescence spectroscopy. *Herit. Sci.* 2020, 59.
- [42] R. Newman, *Tempera and Other Nondrying-Oil Media*. Williamsburg : The Getty Conservation Institute, 1994. ISBN: 0-89236-501-3.
- [43] C. Duce, L. Ghezzi, E. Barmanti, L. Bernazzani, I. Bonaduce, M. P. Colombini, A. Spepi, S. Biagi, M. R. Tine. Interactions between inorganic pigments and proteinaceous binders in reference paint reconstructions. *Dalton Trans.* 2012, 17.
- [44] J. S. Mills. Carbohydrates: sugars and polysaccharides. [autor knihy] R. White, J. S. Mills. *The Organic Chemistry of Museum Objects*. London : Elsevier Ltd., 1987.

- [45] F. Giorgiutti-Dauphiné, L. Pauchard. Painting crack: A way to investigate the pictorial matter. *J. Appl. Phys.* 2016, 120.
- [46] J. Kroupa. *Metody dějin umění. Metodologie dějin umění 2.* Brno : Masarykova univerzita, 2010. 978-80-210-5315-1.
- [47] B. Altová. Techniky zkoumání a interpretační přístupy dějin umění. *Fakulta humanitních studií Univerzita Karlova.* [Online] [Citace: 7.. duben 2023.] https://fhs.cuni.cz/FHS-1180-version1-texty_k_historickemu_prosemina.pdf.
- [48] P. Lesniaková. *Vybrané metody průzkumu předmětů kulturního dědictví.* [Dokument] České Budějovice : Národní památkový ústav, územní památková správa , 2019. 978-80-87890-30-1.
- [49] V. Antušková, H. Dáňová. A. Pokorný, R. Šefců, Š. Chlumská. *Materiálový průzkum a dokumentace středověkých děl - Deskové maličství a sochařství 1300-1500, Památkový postup.* [Dokument] Praha : Národní galerie, 2017. 978-80-7035-670-8.
- [50] G. Bitossi, Rodorico Giorgi, Marcello Mauro, Barbara Salvadori & Luigi Dei. Spectroscopic Techniques in Cultural Heritage Conservation: A Survey. *Applied Spectroscopy Reviews.* Volume 40, 2005, 3.
- [51] M. Iwanicka, L. Cwikliński, P. Targowski. *Combined use of Optical Coherence Tomography and macroXRF imaging for non-invasive evaluation of past alterations in 17th c. Dutch painting.* Jeruzalém : Institute for the Study, Restoration and Conservation of Cultural Heritage, Nicolaus Copernicus University, 2016.
- [52] S. Saverwyns. C. Currie, E. Lamas-Delgado. Macro X-ray fluorescence scanning (MA-XRF) as tool in the authentication of paintings. *Microchem. J.* 2018, 137.
- [53] D. Hutanu. A. G. Woods, C. C. Darle. Recent Applications of Mass Spectrometry in Paint Analysis. *Mod. Chem. appl.* 2013, 1, 3.
- [54] K. Smith, K. Horton, R. J. Watling, N. Scoullar. Detecting art forgeries using La-ICP-MS incorporating the in situ application of laser-based collection technology. *Talanta.* 2005, 67.
- [55] I. Kougemitrou, J. Giovanopoulos, I. Baziotis. A mineralogical study of pigments used in two Iakovidis paintings: Verification of artwork authenticity using Raman micro-spectroscopy method. *Bulletin of the Geological Society of Greece.* 2013, Sv. 47, 1.
- [56] J. Van der Weerd, J. J. Boon, A. van Loon. FTIR Studies of the Effects of Pigments on the Ageing of Oil. *Stud. Conserv.* 2005, 50.

- [57] L. Bobková. *Vzorníky pro degradaci podle padělatelů*. [Dokument] Praha : Akademie výtvarných umění v Praze, 2021.
- [58] Safety Data Sheets. *Schmincke*. [Online] 2015. [Citace: 13. duben 2023.] <https://www.schmincke.de/fileadmin/sicherheitsdatenblaetter/2015/en/10000000EN.pdf>.
- [59] Olejové barvy. *Umton*. [Online] [Citace: 13. duben 2023.] <https://www.umton.cz/olejove-barvy>.
- [60] S. Vahur, A. Teearu, P. Peets, L. Joosu, I. Leito. ATR-FT-IR spectral collection of conservation materials in the extended region of 4000-80 cm⁻¹. *Anal. Bioanal. Chem.* 2016, 408.
- [61] J. Cuni, P. Cuni, B. Eisen, R. Savizky, J. Bové. Characterization of the binding medium used in Roman encaustic paintings on wall and wood. *Anal. Methods*. 2012, 4.
- [62] M. Douma. Umber. *Pigments through the Ages*. [Online] 2008. [Citace: 22.. duben 2023.] <https://www.webexhibits.org/pigments/indiv/recipe/umber.html> .
- [63] L. Fuster-López, F. C. Izzo, M. Piovesan, D. J. Yusá-Marco, L. Sporni, E. Zendri. Study of the chemical composition and the mechanical behaviour of 20th century commercial artists' oil paints containing manganese-based pigments. *Microchem. J.* 2016, 124.
- [64] B. A. Price, B. Petzel and S. Q. Lomax, eds. Infrared and Raman Users Group Spectral Database. *Interactive IRUG Spectrum Raw Umber*. [Online] 2007. [Citace: 22.. duben 2023.] <http://www.irug.org/jcamp-details?id=819>.

7 SEZNAM ZKRATEK

ATR – zeslabený úplný odraz, attenuated total reflection

EP – emulzní podklad

FTIR – infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací, Fourier-transform infrared spectroscopy

KKP – křídlový podklad

LO – lněný olej

MS – hmotnostní spektrometrie, mass spectrometry

PCA – analýza hlavních komponent, Principal Component Analysis

XRF – rentgenová fluorescenční analýza, X-ray fluorescence

8 SEZNAM PŘÍLOH

8. 1. Didaktický materiál viz samostatný soubor s názvem Infračervená spektrometrie při analýze padělků obrazů